CENGAGE Learning®

Diseño de reactores homogéneos

Román Ramírez López · Isaías Hernández Pérez

Diseño de reactores homogéneos

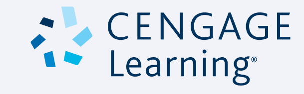
Román Ramírez López

Escuela Superior de Ingeniería Química
e Industrias Extractivas (ESIQIE)
del Instituto Politécnico Nacional

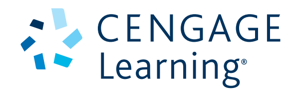
Isaías Hernández Pérez

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
de la Universidad Autónoma Metropolitana
Unidades Azcapotzalco y Lerma

Revisión técnica de Itzel Gutiérrez González
ESIQIE-IPN



Australia · Brasil · Corea · España · Estados Unidos · Japón · México · Reino Unido · Singapur



Diseño de reactores homogéneos
Román Ramírez López e Isaías Hernández Pérez

Presidente de Cengage Learning Latinoamérica:
Fernando Valenzuela Migoya

Director Editorial, de Producción y de Plataformas Digitales para Latinoamérica:
Ricardo H. Rodríguez

Editora de Adquisiciones para Latinoamérica:
Claudia C. Garay Castro

Gerente de Manufactura para Latinoamérica:
Raúl D. Zendejas Espejel

Gerente Editorial en Español para Latinoamérica:
Pilar Hernández Santamarina

Gerente de Proyectos Especiales:
Luciana Rabuffetti

Coordinador de Manufactura:
Rafael Pérez González

Editor:
Omegar Martínez

Diseño de portada:
Anneli Daniela Torres Arroyo

Imagen de portada:
Realistic smoke, © Leigh Prather / Dreamstime.com
Chemical flasks, © Konstantin Tavrov / Dreamstime.com

Diseño de interiores y composición tipográfica:
Javier Ledesma. Ortotipia, servicios editoriales

Datos para catalogación bibliográfica:
Ramírez López, Román e Isaías Hernández Pérez
Diseño de reactores homogéneos
ISBN: 978-607-519-312-0

Visite nuestro sitio en:
http://latinoamerica.cengage.com

Impreso en México
1 2 3 4 5 6 7 17 16 15 14

Contenido

Prefacio

A lo más grande que Dios me ha dado, mi madre.

El esfuerzo es el único camino para alcanzar el éxito.

Este libro es el resultado de 19 años de experiencia docente en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE). Está estructurado para que el estudiante de Ingeniería Química aprenda el diseño de reactores ideales homogéneos y, con esto, se prepare para enfrentar la planeación de reactores reales.

El reactor es el corazón del proceso químico, por tal motivo su estudio es de suma importancia, ya que en él convergen todos los cambios que relacionan a la Físicoquímica, la Termodinámica, la Cinética Química y los Fenómenos de Transporte, disciplinas que el Ingeniero Químico debe dominar para comprender los procesos químicos.

Por ello, este trabajo pretende llevar de la mano al estudiante, para que el cálculo de la cinética de reacción, el volumen de reactor así como las condiciones de operación de éstos no le resulten complejos, y se familiarice con las herramientas que le permitirán un eficiente manejo de la Ingeniería de Reactores.

Los problemas que se plantean, así como la teoría que se desarrolla, son el resultado de mi paso por la ESIQIE: primero como estudiante y luego como profesor. Además de la importante cooperación de mis compañeros de academia, sobre todo del Dr. Víctor Rangel, ya que varios de los ejercicios que aparecen en este trabajo son de su inspiración, y de la profesora Itzel, quien participó en la corrección de la última versión de la parte de cinética. Y, por supuesto, no puede faltar el reconocimiento a los colaboradores, que con sus conocimientos en computación ayudaron a la resolución y captura de los problemas: Julio, Mayra, Emmanuel, Juan y Luis.

DR. ROMÁN RAMÍREZ LÓPEZ

Semblanzas de los autores

Román Ramírez López es profesor investigador en la ESIQIE desde hace más de 20 años. Ha impartido las materias de precálculo, cálculo diferencial e integral, matemáticas superiores, ecuaciones diferenciales aplicadas, matemáticas I y II, ingeniería de reactores I y II, cinética química y catálisis, ingeniería de procesos I, diseño básico de procesos, balances de materia y energía y fundamentos de fenómenos de transporte. Cuenta con una licenciatura en ingeniería química industrial, así como una maestría en ingeniería química por la ESIQIE. Además obtuvo el grado de doctor en ciencias en ingeniería química por la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM). Es coordinador y expositor en el seminario de actualización con opción a titulación "Diseño, simulación y control de reactores químicos".

Isaías Hernández Pérez es Profesor-Investigador Titular C de tiempo completo en la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidades Azcapotzalco y Lerma. Es egresado de la ESIQIE-IPN, con estudios de Doctorado en la Universidad Químico Tecnológica de Rusia "D. I. Mendeleev". En licenciatura y posgrado ha impartido las materias de reacciones y enlace químico, estructura de los materiales, fisicoquímica de los materiales, química-física aplicada, cinética y catálisis, y reactores I y II, entre muchas otras más. Cuenta con más de cuarenta publicaciones en revistas nacionales e internacionales indizadas, varios capítulos en libro y ha dirigido más de treinta tesis y proyectos terminales. Ha sido evaluador de programas nacionales de posgrado y proyectos de investigación para el Conacyt, el Comecyt y para publicaciones nacionales e internacionales.

Introducción

Cinética y termodinámica

Existen sustancias que bajo condiciones apropiadas pueden transformarse en otras que constituyen diferentes especies químicas. Cuando esto ocurre por reordenación o redistribución de los átomos para crear nuevas moléculas, decimos que se ha efectuado una reacción química. En química se estudian este tipo de reacciones teniendo en cuenta su modo y mecanismo, los cambios físicos y energéticos que tienen lugar, y la velocidad a la que se forman los productos.

La Cinética química estudia la velocidad y el mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. La velocidad es la masa de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. El mecanismo es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado total produce la reacción observada. De esta manera, la Cinética química considera todos los factores que influyen sobre una reacción química y explica la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción.

El Ingeniero Químico debe conocer la cinética de la reacción para diseñar el aparato en el que ha de efectuarse aquélla a escala técnica. Si la reacción es lo suficientemente rápida para que el sistema se encuentre en equilibrio, entonces el diseño es muy sencillo ya que no necesita la información cinética, y resulta apropiada la información termodinámica. No se requiere conocer el mecanismo de una reacción para diseñar un reactor, pero sí es necesaria una ecuación de velocidad satisfactoria.

La velocidad de una reacción química puede variar desde un valor tendiente a infinito hasta prácticamente cero. En las reacciones iónicas como en las reacciones de combustión que se realizan a elevadas temperaturas, la velocidad es extremadamente rápida. Por el contrario, la velocidad de combinación de hidrógeno y oxígeno en ausencia de un catalizador a temperatura ambiente es muy lenta. La mayor parte de las reacciones industriales se verifican a velocidades situadas entre estos extremos, y para estos casos el diseñador necesita aplicar los datos cinéticos que le permitan determinar los tamaños finitos del equipo de reacción.

Clasificación de reacciones

Existen muchas maneras de clasificar las reacciones químicas. En Ingeniería de Reacciones Químicas el esquema más útil es probablemente el que resulta de dividirlas, de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, en dos grandes grupos: sistemas homogéneos y heterogéneos.

Una reacción es *homogénea* si se efectúa sólo en una fase, y es *heterogénea* si, al menos, requiere la presencia de dos fases para que transcurra a una velocidad constante.

Además de estos dos tipos, tenemos las reacciones *catalíticas*, cuya velocidad está alterada por la presencia, en la mezcla reaccionante, de materiales que no son reactantes ni productos. Estos materiales, denominados catalizadores, no necesitan estar presentes en grandes cantidades, ya que actúan, en cierto modo, como mediadores en el retraso o aceleración de la reacción.

En la siguiente tabla se puede ver una clasificación general de reacciones químicas.

	No catalizadas	Catalizadas
Homogéneas	La mayor parte de las reacciones en fase gaseosa	La mayor parte de las reacciones en fase líquida
Heterogéneas	Combustión de carbón	Síntesis de amoníaco
	Calcinación de minerales	Oxidación de amoníaco para producir ácido nítrico
	Ataque de sólidos por ácidos	Cracking del petróleo
	Absorción gas-líquido con reacción	Oxidación de SO_2 a SO_3

Tipos de reacciones con base en diferentes criterios

De acuerdo con la forma de su ecuación cinética:

Elementales (concentraciones de los reactantes con exponentes iguales a los coeficientes estequiométricos)

No elementales (concentraciones de los reactantes con exponentes diferentes a los coeficientes estequiométricos)

En función del número de fases:

Homogéneas (una sola fase)

No homogéneas (más de una fase)

En función de su complejidad:

Simples (una sola ecuación estequiométrica $A + B \rightarrow R$)

Múltiples (o complejas, no basta una sola ecuación estequiométrica), pueden ser en:

- Serie ($A \rightarrow R \rightarrow S$)
- Paralelo ($A \rightarrow R; A \rightarrow S$)
- Serie-Paralelo ($A + B \rightarrow R; B + R \rightarrow S$)

En relación al equilibrio:

Irreversibles (conversión total)

Reversibles (se llega al equilibrio antes de que se alcance el 100 % de conversión)

Relaciones estequiométricas (Volumen constante y variable)

Cuando se habla de una reacción a *volumen constante,* se hace referencia al volumen de la mezcla reaccionante y no al del recipiente donde se lleva a cabo la reacción. Así, este término significa en realidad un sistema reaccionante de densidad constante. La mayoría de las reacciones en fase líquida y todas las reacciones en fase gaseosa que se efectúan en un recipiente de volumen constante pertenecen a esta categoría.

En un sistema de volumen constante, la medida de la velocidad de reacción del componente i se expresa como:

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} = \frac{d(\frac{Ni}{V})}{dt} = \frac{dC_i}{dt}$$

y para gases ideales, donde $C = p/RT$

$$r_i = \frac{1}{RT}\frac{dp_i}{dt}$$

Por lo tanto, la velocidad de reacción de cualquier componente es resultado de la velocidad de cambio de su concentración o de su presión parcial; de esta manera, si se busca la velocidad de reacción, no importa cómo se elija continuar con el progreso de la reacción, finalmente se debe relacionar esta medida con la concentración o con la presión parcial.

En el caso de las reacciones gaseosas en las que se da una variación en el número de moles, un método sencillo para determinar la velocidad de reacción consiste en seguir la variación de la presión total del sistema (π).

En operaciones isotérmicas a presión constante con reacciones que tienen una estequiometría única, se tiene un *volumen variable.* Para tales sistemas, el volumen está relacionado linealmente con la conversión:

$$V = V_0(1+\varepsilon_A X_A) \therefore X_A = \frac{V - V_0}{V_0 \varepsilon_A}$$

O:

$$dX_A = \frac{dV}{V_0 \varepsilon_A}$$

donde ε_A es el cambio fraccional en el volumen del sistema entre los casos de no conversión y conversión completa del reactivo A. Así,

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}}$$

como ejemplo del uso de ε_A , considérese la reacción isotérmica en fase gaseosa:

$$A \rightarrow 4R$$

si se parte de A puro, por lo tanto:

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} = \frac{4-1}{1} = 3$$

1 Velocidad de reacción

Definición de la velocidad de reacción

Del mismo modo que en física se define la velocidad de un móvil como la derivada del espacio respecto del tiempo, la velocidad de una reacción química se puede definir como la derivada de la concentración de un reactivo o de un producto respecto del tiempo.

Así, para la reacción: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}$$

las velocidades calculadas respecto de los reactivos se consideran negativos porque sus concentraciones disminuyen a medida que pasa el tiempo. En cambio, las velocidades calculadas respecto de los productos son positivas porque sus concentraciones aumentan con el tiempo.

Ejemplo:

$$2CH_3OH(g) + O_2(g) \Leftrightarrow 2HCOH(g) + 2H_2O$$

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[CH_3OH]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[HCOH]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[H_2O]}{dt}$$

En general, la velocidad de una reacción se puede expresar a través de una ecuación de velocidad, que facilita el valor de la velocidad de una reacción en un determinado instante en función de las concentraciones de sustancias presentes en ese momento.

El siguiente paso es definir la velocidad de reacción de modo que sea significativa y útil. Si la velocidad de cambio en el número de moles de un componente i debido a la reacción es:

$$\frac{dNi}{dt}$$

entonces la velocidad de reacción en sus diferentes formas se define de los modos siguientes:

- Con base en la unidad de volumen del fluido reaccionante:

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} = \frac{moles\ de\ i\ formados}{(volumen\ de\ fluido)(tiempo)}$$

- Con base en la unidad de volumen de reactor, si es diferente de la velocidad basada en la unidad de volumen de fluido:

$$r_i' = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} = \frac{moles\ de\ i\ formados}{(volumen\ de\ reactor)(tiempo)}$$

- Con base en la unidad de masa de sólido en los sistemas sólido-fluido:

$$r_i'' = \frac{1}{W}\frac{dN_i}{dt} = \frac{moles\ de\ i\ formados}{(masa\ de\ sólido)(tiempo)}$$

- Con base en la unidad de volumen de sólido en los sistemas gas-sólido:

$$r_i''' = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} = \frac{moles\ de\ i\ formados}{(volumen\ de\ sólido)(tiempo)}$$

Estudio cualitativo: Factores de los que depende la velocidad de reacción

A) Concentración de las sustancias reaccionantes

Por el aumento de la concentración se amplía la probabilidad de que el número de choques sean efectivos y, por lo tanto, crece la velocidad de reacción.

B) Temperatura

Se observa experimentalmente que la velocidad de las reacciones químicas aumenta con la temperatura.

Al aumentar la temperatura, crece el número de choques eficaces entre moléculas, puesto que al amplificar la energía de éstas, muchas adquieren una energía mayor que la de activación.

C) Estado físico de los reactivos y grado de división

Las condiciones más favorables para que se produzcan choques eficaces son aquellas en las que las moléculas se encuentran en un estado gaseoso, o bien, disueltas en iones.

La velocidad de reacción aumenta cuando se acrecienta el grado de división, ya que aumenta la superficie de contacto, así, las sustancias sólidas o líquidas pulverizadas reaccionan mucho más rápidamente.

D) Influencia de los catalizadores

Un catalizador se puede definir como una sustancia que, aun en cantidades muy pequeñas, varía en gran medida la velocidad de un proceso químico sin mostrar ningún cambio en él.

Ley de potencias

En experimentos se han encontrado que para muchas reacciones, aunque no para todas, la velocidad de reacción es proporcional al producto de las concentraciones de reactivos elevadas cada una a alguna potencia, por ejemplo:

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

Esta expresión recibe el nombre de Ley de velocidad. La constante de proporcionalidad *k* se denomina constante de velocidad, y es característica de una reacción dada. Es al mismo tiempo función de la temperatura, del solvente en el cual se lleva a cabo la reacción y, en algunos casos, de la fuerza iónica del medio.

Concepto de orden y constante de rapidez

Molecularidad y orden de reacción

En la experimentación se demuestra que las velocidades de reacción dependen de la temperatura, la presión y las concentraciones de las especies implicadas. Por consiguiente, para la velocidad de reacción del componente *A* podemos escribir:

(-r)A=f (temperatura, presión, composición)

Estas variables están relacionadas en el sentido de que la presión está determinada por la temperatura y la composición, por lo que podemos escribir:

(-r)A=f (temperatura, composición)

Uno de los requisitos previos que se establecieron fue el de mantener la isotermicidad en los reactores para realizar el estudio cinético. Por lo tanto queda:

(-r)A=f (composición)

En muchas reacciones la velocidad de desaparición de reactivos se puede expresar como el producto de una constante de velocidad y una función de la concentración de varias de las especies implicadas en la reacción.

Para la siguiente reacción:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

se puede expresar la velocidad de desaparición de la especie *A* como:

$$(-r_A) = -\frac{d[A]}{dt} = kC_a^{\alpha}C_B^{\beta}$$

donde a y β son los órdenes de reacción correspondientes al compuesto *A* y *B* respectivamente, y *k* es la constante de velocidad de la reacción, que es función de la temperatura. Por ahora, con la condición de trabajar con reactores isotermos la consideraremos de valor constante. Más adelante se estudiará su funcionalidad con la temperatura.

Constante de rapidez

La constante *k* de las ecuaciones anteriores representativas de un orden sencillo se denomina *constante de velocidad* de la reacción. Sus unidades se deducen fácilmente de la ecuación cinética y varían con el orden de reacción.

Así, para una reacción de primer orden, para la cual: $v = k\ c$, la unidad *k* es la de *v* (mol/ L*s) dividida por una concentración (mol/L), o sea: L/s.

Para una reacción de segundo orden, $v = k{*}c^2$, *k* es la velocidad dividida por una concentración al cuadrado y su unidad es L/mol*s.

En general, para una reacción de orden *n*, $v = k{*}c^{n}$, la unidad de *k* es mol $^{1\text{-}n}$ litro $^{n\text{-}1}$ s $^{-1}$.

Ecuación de Arrhenius

Dependencia de la velocidad con la temperatura

La ecuación de velocidad explicita la dependencia de la velocidad de la concentración de las especies químicas que intervienen en una reacción. Sin embargo, la velocidad de reacción no sólo depende de las concentraciones sino de otros factores como la temperatura. En la experimentación se ha observado que en un proceso típico la velocidad de reacción se duplica con un aumento de 10 °C en la temperatura.

Arrhenius desarrolló sus conceptos sobre la variación de la velocidad respecto de la temperatura por medio de razonamientos termodinámicos. Para una reacción cuyas velocidades son suficientemente rápidas para alcanzar un equilibrio dinámico, la ecuación de Van't Hoff indica que:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Si la reacción puede escribirse como $A + B \leftrightarrow C$, la constante de equilibrio es

$$K = \frac{[C]}{[B][A]}$$

puesto que se trata de un proceso elemental, las velocidades de las reacciones directa e inversa pueden formularse con números de orden y estequiométricos idénticos:

Velocidad = *k2[A][B]*

Velocidad inversa = *k'[C]*

En el equilibrio, las dos velocidades son iguales. Este hecho resulta en:

$$k_2[A][B] = k'[C] \text{ o } \frac{[C]}{[A][B]} = \frac{k_2}{k'} = K$$

Usando este resultado, se obtiene:

$$\frac{d(\ln k_2)}{dT} - \frac{d(\ln k')}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

La parte derecha de la ecuación se puede dividir entre los cambios de entalpía, de tal forma que $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$; entonces, la ecuación puede separarse en forma de dos ecuaciones, una para la reacción directa y la otra para la inversa, que tendrán una diferencia de concordancia:

$$\frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{\Delta H_2}{RT^2}$$

$$\frac{d(\ln k')}{dT} = \frac{\Delta H'}{RT^2}$$

Cuando se integra cualquiera de estas ecuaciones y se provoca que la constante de integración sea igual a In A, se obtiene un forma de la ecuación de Arrhenius.

$$\mathrm{k} = \mathrm{Ae}^{-\Delta\mathrm{H/RT}}$$

$$\mathrm{lnk} = \mathrm{lnA} - \frac{\Delta \mathrm{H}}{\mathrm{R}}\left[\frac{1}{T}\right] = \mathrm{lnA} - \frac{Ea}{\mathrm{R}}\left[\frac{1}{T}\right]$$

Si ponemos límites a la expresión de Van't Hoff e integramos:

$$\int_{k1}^{k2} d(\ln k) = \frac{\Delta H}{R}\int_{T1}^{T2}\frac{dT}{T^2}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] = \frac{Ea}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

La ecuación queda:

$$\ln\left[\frac{k_2}{k_1}\right] = \frac{Ea}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

De cuyo resultado, $\Delta H = Ea$, se sabe que el calor de reacción es igual a la energía de activación (Ea), la cual es constante, y sólo el logaritmo natural de la constante de velocidad (k) varía linealmente respecto del inverso de la temperatura absoluta (T), donde la pendiente de la recta es $-Ea/R$.

Tratamiento de datos cinéticos

(Reacciones de un componente, de orden "n", a volumen constante)

En toda investigación cinética se mide, en forma directa o indirecta, la concentración a distintos tiempos. El problema es expresar la velocidad en forma de una ecuación que relacione la velocidad con la concentración de los reactivos y, a veces, de los productos y otras sustancias presentes como catalizadores. Si la reacción es de un orden sencillo, hay que determinar el orden y también la constante de velocidad.

A) Métodos diferenciales

El método diferencial tiene como base las velocidades reales de las reacciones, y mide las pendientes en las curvas concentración–tiempo.

La idea principal es relacionar la velocidad con la concentración de un reactivo mediante la ecuación $v = k\,c^n$, con el uso de logaritmos, $\log v = \log k + n \log c$. Por lo tanto, si se determina la velocidad para distintos valores de concentración de reactivo, la representación del logaritmo de la velocidad frente al logaritmo de la concentración debe dar como resultado una línea recta. La pendiente de dicha recta representa el orden de la reacción respecto de la sustancia cuya concentración va variando, y la intersección con el eje correspondiente a $\log v$ representa $\log k$.

Los métodos diferenciales hacen uso de las ecuaciones de velocidad en la forma general:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{\alpha}(b-x)^{\beta}(c-x)^{\gamma}$$

a, b, g son los órdenes de reacción respecto de cada uno de los reactivos. Cuando la reacción no ha transcurrido más de un 10 %, la cantidad de producto obtenido es muy pequeño y se puede considerar como buena aproximación, es decir, que x es aproximadamente cero. Por lo tanto, podemos escribir:

$$\frac{dx}{dt} = ka^{\alpha}b^{\beta}c^{\gamma}$$

Si medimos en estas condiciones la velocidad de reacción manteniendo, por ejemplo, las concentraciones de b y c constantes, podemos escribir:

$$\frac{dx}{dt} = ka^{\alpha}b^{\beta}c^{\gamma} = k'a^{\alpha}$$

Ahora podemos variar la concentración inicial del reactivo y medir velocidades de reacción cuando la conversión de reacción sea inferior al 10 %. Si aplicamos logaritmos a la última expresión:

$$\log\frac{dx}{dt} = \log k' + \log a^{\alpha} = \log k' + \alpha \log a^{\alpha}$$

log (dx/dt)

pte: α

log a

podemos representar entonces log k' frente a log a, ya que tendríamos una recta de pendiente a y ordenada en el origen log k'.

De la misma forma que calculamos el orden de reacción respecto del reactivo a, podemos hacer lo mismo para el resto de los reactivos, manteniendo en cada caso su concentración constante y trabajando a conversiones inferiores al 10 %. Este método de cálculo de órdenes de reacción es muy útil para los casos en los que se trabaja con reacciones complejas, cuya ecuación de velocidad en forma diferencial presenta dificultades de integración.

B) Métodos de integración

Este método se sustenta en el uso de las ecuaciones de velocidad integradas. Tenemos dos posibilidades de trabajo:

i) Numérico. Con datos experimentales de concentración y tiempo se abordan las ecuaciones integradas de velocidad. Para cada par de valores de x y t se obtiene un valor de k. Si el dato de k es un valor constante, podemos concluir que la reacción es del orden correspondiente a la ecuación integrada de velocidad. Si no es así, se ensaya otro tipo de ecuación hasta encontrar un valor constante de k.

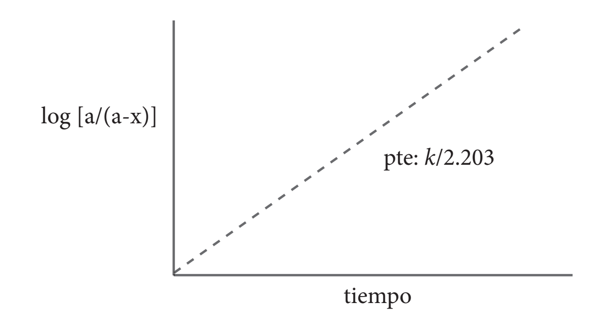
ii) Gráfico. Supongamos que tenemos una ecuación de primer orden

$$kt = 2.3031 \log \frac{a}{a-x}$$

Si representamos la expresión

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{k}{2.303} t$$

se correspondería con una recta de pendiente $k/2.303$ que pasa por el origen de coordenadas (ver figura). Si los datos x,t (concentración-tiempo) se ajustan a una recta, la reacción es de primer orden. De lo contrario, se debe probar otra ecuación integrada de velocidad hasta encontrar el ajuste de los datos experimentales con una recta dada.



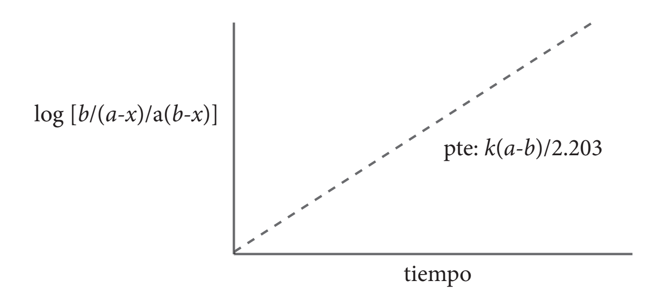
Lo mismo que realizamos como ejemplo para un sistema de primer orden lo podemos hacer para cualquier ecuación integrada de velocidad. Así, para el caso de una ecuación de segundo orden del tipo:

$$A + B \rightarrow productos$$

$$kt = \frac{2.303}{b-a}\log\frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

representamos:

$$\log\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \frac{k(a-b)}{2.303}t$$



que corresponde a la ecuación de una recta de pendiente $k\ (a\text{-}b)/2.303$ y que pasa por el origen. Por lógica, frente a un problema de este tipo se comienza probando una cinética de primer orden y, si es necesario, se prueba con órdenes de reacción cada vez más elevados.

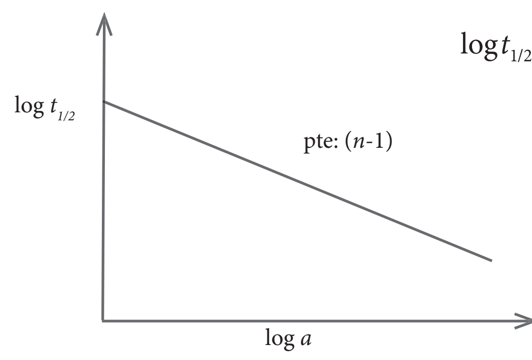
C) Método de la vida media

En el caso de reacciones cuya ecuación de velocidad se puede expresar de la forma $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$, se pude utilizar el periodo de semireacción ($t_{1/2}$) para calcular el orden de la reacción. Si la reacción es de primer orden, el $t_{1/2}$ no depende de la concentración inicial de reactivo y el método no puede aplicarse. En los demás casos podemos escribir, de acuerdo con la expresión siguiente para el caso de reacciones de orden n (para $n > 1$):

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)ka^{n-1}} = \frac{(2^{n-1}-1)}{(n-1)k}\frac{1}{a^{n-1}}$$

Si aplicamos logaritmos a la expresión anterior, tenemos:

$$\log t_{1/2} = \log\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} - (n-1)\log a$$



Resulta la ecuación de una recta de pendiente $(n\text{-}1)$ y ordenada en el origen log $[(2n\text{-}1\text{-}1)/(n\text{-}1)\ k]$. Del valor de la pendiente podemos calcular el orden de la reacción.

Periodo de semireacción o tiempo de vida media

El periodo de semireacción, $t_{1/2}$, es el tiempo necesario para que desaparezca la mitad de la sustancia reaccionante original. Es decir, cuando $t=t_{1/2}$, x (la concentración de reactivo que ha reaccionado) = $a/2$ es la concentración inicial de partida.

En estos casos se puede observar un cuadro de las ecuaciones integradas de velocidad y los periodos de semireacción, en el que aparecen los correspondientes periodos de semireacción para los sistemas del tipo $A \rightarrow productos$.

El orden de reacción puede ser uno, dos, tres, hasta n.

Correlación de cualquier propiedad física (λ) con el grado de conversión

Métodos experimentales para determinar la velocidad de reacción

Las expresiones de velocidad de reacción con las que hemos trabajado hasta ahora eran proporcionales a las concentraciones de los reactivos. Cuando el proceso era elemental, los coeficientes estequiométricos y los exponentes a los que estaban elevadas las concentraciones en la ecuación de velocidad coincidían. Estas expresiones son ecuaciones diferenciales que tenemos que resolver para encontrar la funcionalidad de la concentración del tiempo de reacción de nuestro sistema. El problema de su resolución, ya sea analítica o numérica, se tratará más adelante, y se utilizará para el análisis de sistemas de diversa complejidad.

Una vez obtenida la expresión que relaciona la concentración de uno de los reactivos o productos de nuestro sistema con el tiempo de reacción (generalmente se toma el compuesto de mayor interés en cada caso), se debe comprobar si los postulados teóricos concuerdan con los resultados experimentales. Para ello se puede utilizar un reactor de pequeña escala (reactor de laboratorio) con los dos requisitos mencionados en secciones anteriores: isotermo y homogéneo. En este reactor los reactivos evolucionarán con el tiempo transformándose en productos. Nuestra misión será medir la variación de la concentración de las diferentes especies en el tiempo de reacción. Al graficar y comparar los datos experimentales con los teóricos (disponemos de una función teórica que relaciona concentración y tiempo) podremos comprobar la validez de nuestros postulados.

Los procedimientos de análisis pueden englobarse en tres grupos: métodos químicos, métodos físicos y métodos de relajación (destinados a la medida de las velocidades de reacción muy rápidas < 10 micro segundos).

Métodos químicos

En los métodos químicos se separa una cantidad de sustancia del reactor para su análisis. Para que los métodos químicos sean eficaces, deben ser rápidos en relación a la reacción que se estudia, en caso contrario, la reacción se ha de frenar mientras transcurre el proceso de análisis.

Las formas en las que se pude detener el avance de la reacción son diversas, según cada sistema:

- Disminución de la temperatura de reacción
- Eliminación del catalizador
- Agregación de un inhibidor al sistema
- Eliminación de alguno de los reactivos

Métodos físicos

En los métodos físicos se mide una propiedad física de la mezcla que cambia durante la reacción. Son rápidos y evitan sacar muestras del reactor, por lo que, en general, son los más indicados para el estudio cinético de una reacción. Los métodos físicos más frecuentes son:

- Medida de la presión en reacciones gaseosas
- Métodos dilatométricos (cambio en el volumen)
- Métodos ópticos (polarimetría, índice de refracción, colorimetría, espectrofotometría)
- Métodos eléctricos (conductimetría, potenciometría, polarografía)

En contraposición a los métodos químicos que dan medidas absolutas de la concentración, los métodos físicos proporcionan medidas relativas, y, en general, necesitan una curva de calibrado de la propiedad física a medir en función de la concentración.

Como hemos visto, el estudio experimental de las velocidades de reacción se reduce a la medida de las concentraciones en función del tiempo de reacción a determinadas temperaturas. Sin embargo, en el caso de reacciones muy rápidas los métodos anteriores fallan casi siempre. A continuación describimos algunos de los métodos utilizados para la medida de las reacciones muy rápidas.

A) Métodos de extracción de muestras

Estos métodos implican normalmente la extracción de una muestra de la mezcla reaccionante, que se enfría o diluye para detener toda reacción posterior en la misma. De ella se analizan uno o varios de los reactivos o productos por una técnica adecuada. El procedimiento se repite en diferentes tiempos de reacción.

Por otra parte, si la mezcla en reacción contiene un gas o un disolvente volátil, puede llevarse a cabo la reacción en un tubo cerrado. Esto proporciona un método adecuado para el estudio de reacciones a alta temperatura. Se cierran herméticamente los reactivos en un tubo a temperatura ambiente y rápidamente se lleva hasta la temperatura de reacción. El recipiente cerrado se extrae al cabo de un cierto tiempo y se enfría con el fin de detener la reacción. Se rompe y se analiza su contenido. Dado que ocurre algo de reacción antes de

alcanzarse la temperatura de reacción, se aconseja utilizar dos tubos, uno de ellos de control, que se extrae y enfría cuando se alcanza la temperatura de reacción. La concentración de reactivos en éste corresponde a las concentraciones iniciales y ese instante constituye el tiempo cero de lectura.

B) Métodos continuos

Existe una serie de métodos cinéticos en los que se mide una propiedad física del sistema reaccionante en distintos intervalos de tiempo en el transcurso k la reacción. De esta manera la mezcla reaccionante no se perturba por la toma de muestras y se permite que la reacción se realice hasta su terminación. Las siguientes técnicas son las más comúnmente utilizadas como métodos continuos.

i) Método de la conductividad eléctrica

El método de la conductividad eléctrica es útil para el estudio de reacciones en que intervienen iones que presentan conductividades iónicas relativamente altas, particularmente los iones H^+ y OH^-. En disolución diluida, la sustitución de un ión por otro de diferente conductividad iónica será proporcional a la velocidad de variación de la concentración del ión reactivo.

ii) Método de la rotación óptica

Este método está restringido a sustancias que son ópticamente activas. La mutarrotación de la glucosa, catalizada por ácidos o bases, es una reacción de primer orden. La α-glucosa presenta una rotación específica de +110°, mientras que en la β-glucosa es de 190°. Al cabo del tiempo, ambos isómeros conducen a una mezcla en equilibrio de las formas α- y β-con $[\alpha]_0$ = 52,5°. Por tanto, el ángulo que gira el plano de polarización de la luz cuando se produce la isomerización, da una medida de la velocidad de reacción.

$$\alpha - glu\cos a \Leftrightarrow \beta - glu\cos a$$

iii) Método espectrofotométrico

Si una disolución obedece a la Ley de Beer, la absorbancia de un reactivo o producto es proporcional a su concentración. Por tanto, al elegir una región del espectro en que la absorción se deba a un solo componente de la mezcla reaccionante, puede seguirse la reacción espectrofotométricamente mediante la medida de la absorbancia a una determinada longitud de onda en función del tiempo.

iv) Método dilatométrico

Si una reacción química implica cambio de volumen, dicho cambio es directamente proporcional al grado de avance de la reacción. En la hidrólisis del acetal en exceso de agua, catali-

zada por los ácidos, se produce un aumento de volumen que puede medirse mediante un dilatómetro, que consiste en un matraz de reacción al que se conecta un capilar fino y uniforme con una escala calibrada. La variación de nivel del líquido en el capilar se lee utilizando un catetómetro y se determina el cambio de volumen.

v) Método del desprendimiento gaseoso

Considérese una reacción en disolución en la cual uno de los productos es un gas. El cloruro de benceno diazonio se descompone en disolución acuosa a temperatura ambiente liberando nitrógeno de acuerdo con la ecuación

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + H2O \rightarrow C_6H_5OH + HCI + N_2$$

En exceso de agua, la reacción es de primer orden, y se puede correlacionar.

Todos los métodos anteriores nos dan una propiedad física (λ), la cual se puede correlacionar para tener la constante de rapidez y así obtener la ecuación de velocidad.

Si las tabulamos:

Propiedad:	λ_0	λ_1	λ_2	$\lambda \infty$
Tiempo:	0	t_1	t_2	$t \infty$

$$k = \frac{2.303}{t} \log\left(\frac{\lambda_0 - \lambda_\infty}{\lambda_t - \lambda_\infty}\right)$$

Si las graficamos, también obtenemos *k*.

$$\log(\lambda_t - \lambda_\infty) = \log(\lambda_0 - \lambda_\infty) - \frac{k * t}{2.303}$$

Problemas resueltos

Problema 1

La reacción en fase líquida $A \rightarrow R + 2S$ se llevó a cabo en un reactor batch a 25°C, de la que se obtuvieron los datos siguientes, de tiempo y de concentración del producto "S" para $C_{A0} = 0.2$ mol/L:

t (min)	0	10	20	30	40	50
Cs (mol/L)	0	0.178	0.246	0.282	0.305	0.320

Determine el orden y la constante de velocidad de reacción.

Solución:

Reacción en fase líquida:

$A \rightarrow R + 2S$

$T = 25°C$

$C_{A0}=0.2$ mol/L

$k=?$

$n=?$

		$x_A=Cs/2C_{A0}$	Intentos de órdenes		
t (min)	*Cs* (mol/L)	x_A	$n=1$ k	$n=2$ k	
0	0	0	-	-	Para orden 2 las *k* son iguales
10	0.178	0.445	0.0589	0.401	
20	0.246	0.615	0.0477	0.400	
30	0.282	0.705	0.0407	0.398	
40	0.305	0.7625	0.0359	0.401	
50	0.320	0.8	0.0322	0.400	

$$Cs = \cancelto{0}{C_{S0}} + \frac{s}{a} C_{A0} x_A \quad \Rightarrow \quad Cs = 2C_{A0} x_A \quad \Rightarrow \quad x_A = \frac{C_S}{2C_{A0}}$$

Modelo cinético $-r_A = k\, C_A^n$

En el supuesto de $n = 1$ $\quad \Rightarrow \quad -r_A = k\, C_A \quad \rightarrow \quad (1)$

$$\text{Si } C_A = C_{A0}(1 - x_A) \quad \rightarrow \quad (2) \quad \text{y} \quad -r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad \rightarrow \quad (3)$$

Tenemos que $C_A = C_{A0} - C_{A0} x_A$

Al sacar su diferencial $dC_A = dC_{A0} - dC_{A0} x_A = d\cancelto{0}{C_{A0}} - C_{A0} dx_A \quad \Rightarrow \quad dC_A = -C_{A0} dx_A \rightarrow (4)$

Si se sustituye (4) en (3), tenemos $-r_A = -\left(-C_{A0} \frac{dx_A}{dt}\right) = C_{A0} \frac{dx_A}{dt} \quad \rightarrow \quad (5)$

Ahora (2) y (5) en (1)

$$C_{A0}\frac{dx_A}{dt}=kC_{A0}(1-x_A); \quad \text{se separan variables} \quad k\int_0^t dt=\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)} \quad \Rightarrow$$

$$kt=\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)} \quad \therefore \quad \boxed{k=\frac{1}{t}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)}} \qquad \text{Para } n=1$$

Si $n = 2$ $\Rightarrow$ $-r_A = k\,C_A^2$ $\rightarrow$ (6)

Y si se sustituye (2) y (5) en (6)

$$\cancel{C_{A0}}\frac{dx_A}{dt}=k\cancel{C_{A0}^2}(1-x_A)^2 \text{; al separar variables}$$

$$k\int_0^t dt=\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{C_{A0}(1-x_A)^2} \quad kt=\frac{1}{C_{A0}}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \quad \therefore \quad \boxed{k=\frac{1}{tC_{A0}}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}} \qquad \text{para } n=2$$

Entonces, y de acuerdo con la tabla

$$\boxed{k=0.4\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1}\min^{-1}} \quad \text{(constante)}$$

$$n=2 \quad \text{(segundo orden)}$$

$$\boxed{-r_A=0.4\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1}\min^{-1}C_A^2} \quad \text{(expresión)}$$

Notas: cuando $k\downarrow \ \Rightarrow \ n\uparrow$

Las unidades de k provienen de la siguiente relación $k[=]\left(\frac{mol}{L}\right)^{1-n}\min^{-1}$

Problema 2

La reacción en fase gaseosa $2A \rightarrow R$ se lleva a cabo en un reactor discontinuo a volumen constante a 300°C. Si se parte de una mezcla que consiste de 40% mol de "A" y 60% mol de un gas inerte a 2 atm de presión y se tiene una constante de velocidad de 1.2 $(mol/L)^{-1}$ min^{-1} a 300°C, calcular:

a) El tiempo requerido para alcanzar el 80% de conversión a 300°C

b) La presión total alcanzada al finalizar la reacción a 300°C

c) El tiempo de vida media a 300°C

d) El tiempo en el cual la concentración de "A" es igual a la concentración de "R" a 500°C, si la energía de activación es de 10 Kcal/mol

e) El tiempo en el cual la presión parcial de "*A*" es igual a la correspondiente de "*R*" a 200°C

f) La temperatura a la que debe operar el reactor para obtener una conversión de 50% en 10 minutos, si se alimenta el compuesto "*A*" puro a la presión de 2 atmósferas.

Solución:

Reacción fase gas

$2A \rightarrow R$

V=cte $\quad P_{T0} = 2\text{atm} \quad k = 1.2\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1}\min^{-1} \Big\}$ de acuerdo con las unidades de k, $n = 2$

$T = 300°C = 573\ K \qquad y_{A0} = 0.4 \qquad y_{I0} = 0.6$

a) $t = ?$ si $x_A = 0.8$

b) $P_T = ? \qquad x_A = 1$

c) $t_{1/2} = ?$

d) $t = ?$ si $C_A = C_R$ a 500°C si Ea = 10 kcal/mol

e) $t = ?$ si $C_A = C_R$ a 200°C

f) $T = ?$ si $x_A = 0.5$, t=10 min si $y_{A0} = 1$ a P_{T0}= 2 atm

$$-r_A = k\,C_A^2$$

$$C_{A0} = \frac{P_{T0}\,y_{A0}}{RT} \qquad C_{A0}\ [=]\ \frac{\cancel{atm}}{\frac{L\cancel{atm}}{mol\cancel{K}}\cancel{K}}\ [=]\ \frac{mol}{L} \qquad C_{A0} = \frac{(2)(0.4)}{(0.08205)(573)} = 0.017\frac{mol}{L}$$

$$\Delta n = 1-2 = -1 \qquad \varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a}\,y_{A0} \qquad \varepsilon_A = -\frac{1}{2}(0.4) \qquad \varepsilon_A = -0.2$$

Nota: la constante de los gases ideales R es igual a: 0.08205 $\frac{L\,atm}{mol\,K}$

$$k = \frac{1}{t\,C_{A0}}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \qquad t[=]\frac{1}{\frac{\cancel{L}}{\cancel{mol}\min}\ \frac{\cancel{mol}}{\cancel{L}}} \qquad t = \frac{1}{(1.2)(0.017)}\int_0^{0.8}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

a) $\boxed{t = 196\min}$

Al finalizar la reacción se espera consumir todo $x_A = 1$

$$P_T = P_{T0}\left(1+\varepsilon_A x_A\right) \qquad P_T = 2\left(1-0.2\,(1)\right)$$

b) $\boxed{P_T = 1.6\,atm}$

$t_{1/2} \quad \rightarrow \quad C_A = \frac{C_{A0}}{2} \quad \Rightarrow \quad x_A = 0.5$

$$t_{1/2} = \frac{1}{(1.2)(0.017)} \int_0^{0.5} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

c) $\boxed{t_{1/2} = 49\,\text{min}}$

Ea=10 kcal/mol= 10000 cal/mol $\qquad$ R=1.987 cal/mol K

$T_1 = 573\ K \qquad T_2 = 773\ K \qquad k_1 = 1.2 \qquad k_2 = ?$

Si $\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{Ea}{R}\left[\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right]}$ $\quad \Rightarrow \quad Ea = \frac{R}{\left[\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right]} \ln\frac{k_2}{k_1}$ $\quad \therefore \quad 10000\left[\frac{1}{573}-\frac{1}{773}\right] = 1.987 \ln\frac{k_2}{1.2}$

$2.272 = \ln k_2 - \ln(1.2) \qquad 2.455 = \ln k_2 \qquad k_2 = 11.64\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1} \min^{-1}$

Nota: la R para aplicarla en la ecuación de Arrhenius es 1.987 $\frac{cal}{mol\,K}$

$C_A = C_{A0}(1-x_A) \qquad C_R = C_{R0} + \frac{r}{a} C_{A0}\, x_A \qquad C_R = \frac{1}{2} C_{A0}\, x_A \qquad$ si $\qquad C_A = C_R$

$\Rightarrow \quad \cancel{C}_{A0}(1-x_A) = \frac{1}{2}\cancel{C}_{A0}\, x_A \quad \Rightarrow \quad 1-x_A = \frac{1}{2}x_A; \quad x_A + \frac{1}{2}x_A = 1$

$\frac{3}{2}x_A = 1 \qquad \therefore \quad x_A = \frac{2}{3}$

$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{R\,T} \qquad C_{A0} = \frac{P_{T0}\, y_{A0}}{R\,T} \qquad C_{A0} = \frac{(2)(0.4)}{(0.08205)(773)} = 0.0126 \frac{mol}{L}$

$t = \frac{1}{k\, C_{A0}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \qquad t = \frac{1}{(11.64)(0.0126)} \int_0^{2/3} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$

d) $\boxed{t = 13.66\,\text{min}}$

T_3= 200°C = 473K

$$C_A = \frac{P_A}{RT} \Rightarrow P_A = C_A RT$$

$$\text{Si } Ea\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3}\right] = R\ln\left(\frac{k_3}{k_1}\right)$$

$$C_R = \frac{P_R}{RT} \Rightarrow P_R = C_R RT$$

$$10000\left[\frac{1}{573} - \frac{1}{473}\right] = 1.987\ln\left(\frac{k_3}{1.2}\right)$$

$$\text{si } P_A = C_A RT \Rightarrow C_A RT = C_R RT$$

$$-1.857 = \ln k_3 - \ln(1.2)$$

$$\therefore \; C_A = C_R \quad \text{con lo que } x_A = \frac{2}{3}$$

$$-1.675 = \ln k_3$$

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{P_{T0}\, y_{A0}}{RT} = \frac{(2)(0.4)}{(0.08205)(473)} = 0.0206\frac{mol}{L}$$

$$k_3 = 0.187\left(\frac{mol}{lt}\right)^{-1} \min^{-1}$$

$$t = \frac{1}{(0.187)(0.0206)}\int_0^{0.667}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

e) $\boxed{t = 520 \min}$

$x_A = 0.5$; t = 10 min $y_{A0} = 1$ P_{T0} = 2 atm $\Rightarrow$ T = ?

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad A = \frac{k}{e^{\frac{-Ea}{RT}}} \Rightarrow A = \frac{1.2}{e^{-\frac{10000}{(1.987)(573)}}}$$

$$A = 7828\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1} \min^{-1} \text{ (valor constante)}$$

$$C_{A0} = \frac{(2)(1)}{(0.08205)(T)} = \frac{24.38}{T}$$

$$K = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \Rightarrow k = 7828e^{-\frac{10000}{1.987T}} \qquad K = 7828e^{-\frac{5032}{T}}$$

$$k = \frac{1}{t\, C_{A0}}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \Rightarrow k t C_{A0} = \int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

$$7828e^{-\frac{5032}{T}}(10)\left(\frac{24.38}{T}\right) = \int_0^{0.5}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2} = 1 \qquad \frac{1908466}{T}e^{-\frac{5032}{T}} = 1 \qquad \frac{e^{-\frac{5032}{T}}}{T} = \frac{1}{1908466}$$

f) $\boxed{T = 627\,K}$

Problema 3

El óxido nitroso se descompone de acuerdo a la siguiente reacción $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$; la constante de velocidad determinada experimentalmente a 895°C es k = 977 cm^3/mol-s, en un reactor a volumen constante si se parte de una presión total inicial de 1 atm.

¿Cuál es la conversión en 1, 10 y 600 s?

Solución:

$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$

k (895°C) = 977 cm^3/mol-s
(1168 K)

$$x_A = ? \quad \begin{cases} t_1 = 1 \text{ s} \\ t_2 = 10 \text{ s} \\ t_3 = 600 \text{ s} \end{cases} \qquad y_{A0} = 1$$

$V = cte$

P_{T0} = 1 atm $\qquad n = 2\}$ Por las unidades de k

$$-r_A = k\,C_A^2 \qquad \cancel{C_{A0}}\frac{dx_A}{dt} = k\cancel{C_{A0}^2}(1-x_A)^2$$

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} = kC_{A0}\int_0^t dt \qquad kC_{A0}\,t = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \qquad t = 1 \text{ s}$$

$$C_{A0} = \frac{P_{T0}\,y_{A0}}{R\,T} \qquad C_{A0} = \frac{(1)(1)}{(0.08205)(1168)} \qquad C_{A0} = 1.0434\times10^{-2}\frac{mol}{\cancel{L}}\times\frac{\cancel{L}}{1000\,cm^3}$$

$$C_{A0} = 1.0434\times10^{-5}\frac{mol}{cm^3}$$

$$\text{Si } kC_{A0}\,t = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \Rightarrow \underbrace{(977)(1.0434\times10^{-5})(1) = 1.0194\times10^{-2}\left(\frac{\cancel{cm^3}}{\cancel{mol}\,\cancel{s}}\right)\left(\frac{\cancel{mol}}{\cancel{cm^3}}\right)(\cancel{s})}$$

Es adimensional porque la integral también

$$0.0101 = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \qquad x_{A\,t=1s} = 0.01$$

$$0.1019 = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \qquad x_{A\,t=10s} = 0.092$$

$$6.1164 = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \qquad x_{A\,t=600s} = 0.86$$

Problema 4

La reacción de descomposición en fase gaseosa $A \rightarrow productos$ se estudió en un reactor intermitente a volumen constante, y, partiendo de la misma concentración inicial en cada experimento, se determinaron los siguientes datos del tiempo de vida media a diferentes temperaturas:

No. Exp.	1	2	3
T °C	300	200	150
$t_{½}$ (s)	3.9×10^{-5}	3.9×10^{-3}	8.8×10^{-2}

Encuentre el valor de la energía de activación de la reacción

Solución:

$A \rightarrow productos$

Si $-r_A = k\,C_A^n$ si se tiene n=1 $\Rightarrow$ $-r_A = k\,C_A$

$$\therefore \quad t_{1/2} = \frac{1}{k}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)}$$

Si $t_{1/2} \Rightarrow x_A = 0.5$

$$k_{300°C} = \frac{1}{3.9\times10^{-5}}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)} = 17773\,s^{-1} \qquad T_1 = 573\,K$$

$$k_{200°C} = \frac{1}{3.9\times10^{-3}}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)} = 177.73\,s^{-1} \qquad T_2 = 473\,K$$

$$k_{150°C} = \frac{1}{8.8\times10^{-2}}\int_0^{0.5} \frac{dx_A}{(1-x_A)} = 7.880\,s^{-1} \qquad T_3 = 423\,K$$

De acuerdo con Arrhenius $k = A\,e^{\frac{-Ea}{RT}}$ y al aplicar logaritmos $\ln k = \ln A\,e^{\frac{-Ea}{RT}}$

$$\ln k = \ln A + \ln e^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad \ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \qquad \ln k = \ln A - \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$

$y = b + mx$ (ecuación de una línea recta)

Se hace una regresión lineal

$\frac{1}{T_1} = 1.7452\times10^{-3}$; $\ln k_1 = 9.7854$

$\frac{1}{T_2} = 2.1141\times10^{-3}$; $\ln k_2 = 5.1802$ b=31.56 $m = -12476 = -\frac{Ea}{R} \Rightarrow Ea = 12476(1.987)$

$\frac{1}{T_3} = 2.364\times10^{-3}$; $\ln k_3 = 2.0643$ $\therefore$ $Ea = 24790\,\frac{cal}{mol}$

Problema 5

La reacción irreversible en fase gas $A \to R + S$ se lleva a cabo isotérmicamente a 200°C en un reactor hermético a volumen constante. La cinética de la reacción es:

$$-r_A = 0.0073 mol/L-h$$

¿En qué tiempo se tendrá una conversión del 95%, si se inicia la reacción con las siguientes presiones parciales?:

P_{A0} = 0.5 atmósferas; $P_{inertes}$ = 1.5 atmósferas

Solución:

$A \to R + S$

T = 200°C= 473 K

V = constante si $n = 0$

$$-\gamma_A = 0,0073 \ mol/L-h$$

P_{A0} = 0.5 atm Si $-r_A = k\,\cancelto{1}{C_A^{n}}$ $\Rightarrow$ $-r_A = k$

P_{I0} = 1.5 atm

$P_{T0} = P_{A0} + P_{I0}$ $\Rightarrow$ $C_{A0}\dfrac{dx_A}{dt} = k$

P_{T0} = 0.5 + 1.5 = 2 atm

Con $x_A = 0.95$ $\dfrac{k}{C_{A0}}\int_0^t dt = \int_0^{x_A} dx_A \Rightarrow t = \dfrac{C_{A0}\,x_A}{k}$

y $$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{0.5}{(0.08205)(473)} = 12.8\times10^{-3}\frac{mol}{L}$$

tenemos $$t = \frac{\left(12.8\times10^{-3}\dfrac{mol}{L}\right)}{\left(0.0073\dfrac{mol}{Lh}\right)}(0.95)$$

$$\boxed{t = 1.677h}$$

Problema 6

Los siguientes datos fueron reportados para la descomposición en fase gaseosa y a 504°C del dimetil éter puro en un reactor intermitente a volumen constante:

$$(CH_3)_2O \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

t (s)	390	777	1195	3155	∞
P_T (mm Hg)	408	488	562	799	933

Si la reacción es irreversible, determine:

a) La presión total inicial (P_{T0})

b) El orden y la constante de velocidad

Solución:

$A \rightarrow R + S + T$

V= constante

$T = 504°C = 777\ K$

$y_{A0} = 1$

Reacción irreversible

Para $t \rightarrow \infty \Rightarrow x_A = 1$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a}\, y_{A0} = \left(\frac{3-1}{1}\right)(1) = 2$$

$$x_A = \frac{\left(\frac{P_T}{P_{T0}} - 1\right)}{\varepsilon_A} \qquad 1 = \frac{\left(\frac{933}{P_{T0}} - 1\right)}{2}$$

a) $\boxed{P_{T0} = 311 mmHg}$

Nota: con interpolación de Lagrange $P_{T0} = 314.46 mmHg$

$$\text{Cálculo } C_{A0} = \frac{P_{T0}\, y_{A0}}{RT} = \frac{(1)\left(\frac{311}{760}\right)}{(0.08205)(777)} = 0.006419\, mol/L$$

$$x_A = \frac{\left(\frac{408}{311}\right) - 1}{2} = 0.1559$$

$$-r_A = k\, C_A^n$$

$$\text{si } n = 1 \Rightarrow -r_A = k\, C_A^n = kC_{A0}(1 - x_A)$$

x_A
0.15595
0.28457
0.40354
0.78457

$$C_{A0}\frac{dx_A}{dt} = kC_{A0}(1 - x_A)$$

$$k = \frac{1}{t}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)}$$

$k(n=1)$
0.00043
0.00043
0.00043
0.00049

$k = 4.4 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ con n=1

b) $\boxed{-r_A = 4.4 \times 10^{-4} s^{-1}\, C_A}$

Problema 7

En un reactor intermitente, que opera a 200°Cy 1 atm de presión inicial, se lleva a cabo la reacción $A \rightarrow 2R$ en fase gas y a volumen constante.

Se realizó un experimento alimentando al reactor 50% del reactivo A y 50% de inertes, del que se obtuvieron los siguientes resultados:

t (min)	5	15	30	40	50	80
P_T (psia)	15.53	16.72	17.93	18.37	18.81	19.65

Determinar:

a) El modelo cinético

b) La cantidad de reactivo presente en el sistema después de 1h de iniciada la reacción

c) La presión total máxima alcanzada en el reactor

d) El tiempo de vida media

e) La energía de activación de la reacción. Si se ha encontrado experimentalmente que la misma reacción a 300°C tiene una constante de velocidad de 37.8 L/mol min.

f) La temperatura a la que debe operar el reactor para lograr 50% de conversión en 1200 s.

g) La temperatura a la que debe operar el reactor para lograr el 50% de conversión en 1200 s, si se alimenta al sistema A puro a 3 atm de presión.

Solución:

$A \rightarrow 2R$

$y_{A0} = 0.5$ T=200°C+273=473 K $P_{T0} = 1 atm = 14.7\, psia$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A0} = \frac{2-1}{1}(0.5) = 0.5 \qquad C_{A0} = \frac{P_{T0}\, y_{A0}}{RT} = \frac{(0.5)(1)}{0.08205(473)} = 0.012883\, mol/lt$$

t (min)	P_T (psia)
5	15.53
15	16.72
30	17.93
40	18.37
50	18.81
80	19.65

Con $P_T = P_{T0}(1+\varepsilon_A x_A)$

Obtener

$$x_A = \frac{\left(\frac{P_T}{P_{T0}} - 1\right)}{\varepsilon_A}$$

x_A
0.11293
0.27483
0.43946
0.49932
0.55918
0.67347

$-r_A = k\, C_A^n$; $\qquad C_A = C_{A0}(1-x_A)$

Si se suponen los órdenes y si $n = 1$

$-r_A = k\, C_A \qquad C_{A0}\frac{dx_A}{dt} = kC_{A0}(1-x_A)\; k\; (n=1)$

$$k=\frac{1}{t}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)}=\frac{1}{5}\int_0^{0.11293}\frac{dx_A}{(1-x_A)}\Rightarrow$$

k (n=1)
0.02397
0.02142
0.01929
0.01729
0.01638
0.01399

$k\downarrow \Rightarrow n\uparrow$

Si $n=2$ $\quad k=\frac{1}{C_{A0}\,t}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$

k (n=2)
1.9762
1.9611
2.0284
1.9352
1.9692
2.0011

$Kprom\ a\ 200°C - 1.97835\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1}\min^{-1}$

a) $\text{Modelo} = -r_A = k\,C_A^2 = 1.97853C_A^2$

$C_A @\ t=1\text{h}=60\text{ min} = ?$

$$1.97853=\frac{1}{(0.012883)(60)}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}\rightarrow x_A=0.604651$$

$C_A=C_{A0}(1-x_A)$ $\qquad C_A=0.012883(1-0.604651)$

b) $C_A=0.005093\ mol/L$

Cuando $P_{T\max}\Rightarrow x_A=1$

$$x_A=\frac{\left(\frac{P_T}{P_{T0}}-1\right)}{\varepsilon_A}\quad\therefore\quad 1=\frac{\left(\frac{P_{T\max}}{1}-1\right)}{0.5}\qquad P_{T\max}=P_{T0}(1+\varepsilon_A x_A)$$

$$P_{T\max}=1(1+0.5(1))$$

c) $P_{T\max} = 1.5\text{atm}$ $\qquad P_{T\max} = 22.05\text{ psia}$

$t_{1/2}=?\quad x_A=0.5$

$$k=\frac{1}{C_{A0}\,t}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}\quad\therefore\quad 1.97853=\frac{1}{(0.012883)\left(t_{1/2}\right)}\int_0^{0.5}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

d) $\boxed{t_{1/2}=39.23\,\text{min}}$

Ea = ?, con k_1=37.8 L/mol-min; T_1=300°C R=1.987 cal/mol K

k_2 = 1.97853 L/mol-min T_2=200°C

$$Ea=\frac{R}{\left[\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right]}\ln\frac{k_1}{k_2}\qquad Ea=\frac{1.987}{\left[\frac{1}{200+273}-\frac{1}{300+273}\right]}\ln\left(\frac{37.8}{1.97853}\right)$$

e) $\boxed{Ea=15886.5\,cal/mol}$

x_A=0.5, t = 1200 s = 20 min T=?

$$k=\frac{1}{(0.012883)(20)}\int_0^{0.5}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

Para el Factor de Frecuencia A → k_2 = 1.97853 L/mol-min

$$k=Ae^{\frac{-Ea}{RT}}\qquad 1.97853=Ae^{\frac{-15886.5}{(1.987)(473)}}$$

$$\text{A}=4.33834\times10^{7}\,e^{-15886.5/1.987*T}\,\frac{L}{mol\,\text{min}}\quad\rightarrow\quad T_2=473\ K$$

$$C_{A0}=\frac{(0.5)(1)}{0.08205(T)}=\frac{6.094}{T}$$

Al igualar
$$4.33834\times10^{7}\,e^{-15886.5/1.987*T}=\frac{1}{\left(\frac{6.094}{T}\right)(20)}\int_0^{0.5}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

$$\left(e^{\frac{-7995.2}{T}}\right)\left(\frac{6.094}{T}\right)=\frac{1}{(20)\left(4.33834\times10^{7}\right)}\int_0^{0.5}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

$$\left(\frac{e^{\frac{-7995.2}{T}}}{T}\right)=\frac{1.1525\times10^{-9}}{6.094} \Rightarrow$$

f) $\boxed{T=493.95K}$

$x_A=0.5$, $t=1200\text{ s}=20\text{min}$; A puro $y_{A0}=1$; $P_{T0}=3\text{ atm}$ $T=?$

$$C_{A0}=\frac{P_{T0}\,y_{A0}}{RT} \qquad C_{A0}=\frac{(3)(1)}{0.08205(T)}=\frac{36.563}{T}$$

Si se equipara $4.33834\times10^{7}\,e^{-15886.5/1.987*T}=\dfrac{1}{\left(\dfrac{36.563}{T}\right)(20)}\displaystyle\int_0^{x_A=0.5}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$

$$\left(e^{\frac{-15886.5}{1.987T}}\right)\left(\frac{36.563}{T}\right)=\frac{1}{(20)\left(4.33834\times10^{7}\right)}\int_0^{0.5}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

$$\left(e^{\frac{-7995.2}{T}}\right)\left(\frac{1}{T}\right)=\frac{1.1525\times10^{-9}}{36.563} \Rightarrow \left(\frac{e^{\frac{-7995.2}{T}}}{T}\right)=3.1521\times10^{-11}$$

g) $\boxed{T=442K}$

Problema 8

La reacción de descomposición en fase gaseosa $A \rightarrow B+2C$ se efectúa en un reactor in-

Corrida	C_{A0} (mol/L)	$t_{1/2}$ (min)
1	0.025	4.1
2	0.0133	7.7
3	0.10	9.8
4	0.05	1.96
5	0.075	1.3
6	0.025	2.0

termitente a volumen constante. Las corridas experimentales 1 – 5 se hicieron a 100°C mientras que la corrida 6 a 110°C.

Determinar:

a) El orden y la constante cinética

b) La energía de activación

Solución:

$A \rightarrow B + 2C$ $\quad V = \text{cte}$ $\quad -r_A = k\,C_A^n$

Suponemos $n = 2$ $\quad -r_A = k\,C_A^2$ $\quad C_A = C_{A0}(1-x_A)$ $\quad k = \dfrac{1}{t\,C_{A0}} \int_0^{x_A} \dfrac{dx_A}{(1-x_A)^2}$

$$k = \frac{1}{t_{1/2}\,C_{A0}} \int_0^{0.5} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \qquad k = \frac{1}{(4.1)(0.025)} \int_0^{0.5} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} = 9.7561 \frac{L}{mol - \min}$$

Corrida	C_{A0} (mol/l)	$t_{1/2}$ (min)	$k(n=2)$
1	0.025	4.1	9.7561
2	0.0133	7.7	9.7647
3	0.010	9.8	10.204
4	0.05	1.96	10.204
5	0.075	1.3	10.256

a) $k_{prom(100°C)} = 10.037 \dfrac{L}{mol - \min}$ } Para las corridas 1-5 $n = 2$

Lo anterior evidencia que $n = 2$, por lo tanto, calculamos k para la corrida 6 a 110°C:

$$k = \frac{1}{(2.0)(0.025)} \int_0^{0.5} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \qquad k_{(110°C)} = 20 \frac{L}{mol - \min}$$

Con estos dos valores calculamos Ea

$$Ea = \frac{R}{\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \qquad Ea = \frac{1.987}{\frac{1}{373} - \frac{1}{383}} \ln\left(\frac{20}{10.037}\right)$$

b) $Ea = 19571 \dfrac{cal}{mol}$

Problema 9

Se estudia la descomposición térmica de un compuesto A en fase gas, midiendo el aumento de presión en un recipiente de reacción, a un volumen constante de 500°C y a una presión inicial de 312 mmHg, de donde resultan los siguientes datos:

t (s)	P_T (mmHg)
390	408
777	489
1195	563
3155	775
∞	931

Si se partió del reactivo puro y la reacción que se lleva a cabo es:

$$A \rightarrow R + S + T$$

Determine:

a) La ecuación de la velocidad de reacción.

b) El tiempo de vida media

c) La concentración de S a los 10 min. de reacción

d) La velocidad inicial

e) El tiempo en el cual la presión parcial de A es igual a la suma de las presiones parciales de S y T

f) El tiempo requerido para obtener el 90% de conversión del reactivo.

g) La conversión al tiempo del inciso **f** si la reacción se lleva a cabo a 600°C con la misma P_T inicial y sabiendo que la energía de activación (Ea) es de 10.4 Kcal/mol.

Solución:

$A \rightarrow R + S + T$

Tenemos que:

$P_{T0} = P_{Tinicial} = 312$ mmHg en fase gas a volumen constante.

Entonces: $P_T = P_{T0}\left(1+\varepsilon_A x_A\right)$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a}\, y_{A0} = \frac{3-1}{1}1 = 2$$

Calculamos las fracciones (x_A)

$$x_A = \frac{\left(\dfrac{P_T}{P_{T0}}-1\right)}{\varepsilon_A} = \frac{\left(\dfrac{408}{312}-1\right)}{2} = 0.1539 \qquad -r_A = K\,C_A^{\,n} \qquad \text{si } n=1$$

$$C_{A0}\frac{dx_A}{dt}=kC_{A0}(1-x_A) \qquad k=\frac{1}{t}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)}$$

$$k=\frac{1}{390}\int_0^{0.1539}\frac{dx_A}{(1-x_A)}=4.285\times10^{-4}\,s^{-1} \qquad k=\frac{1}{777}\int_0^{0.2837}\frac{dx_A}{(1-x_A)}=4.294\times10^{-4}\,s^{-1}$$

$$k=\frac{1}{1195}\int_0^{0.4022}\frac{dx_A}{(1-x_A)}=4.305\times10^{-4}\,s^{-1} \qquad k=\frac{1}{3155}\int_0^{0.742}\frac{dx_A}{(1-x_A)}=4.294\times10^{-4}\,s^{-1}$$

Como los valores de k se mantienen constantes, se puede decir que el orden supuesto es correcto.

Calculamos una k promedio:

$$K_{prom}=\frac{4.285x10^{-4}+4.294x10^{-4}+4.305x10^{-4}+4.294x10^{-4}}{4}=4.295\times10^{-4}\,s^{-1}$$

Ahora tenemos:

t (s)	P_T (mmHg)	x_A	k (s^{-1})
390	408	0.1539	4.285×10^{-4}
777	489	0.2837	4.294×10^{-4}
1195	563	0.4022	4.305×10^{-4}
3155	775	0.742	4.294×10^{-4}
∞	931	0.992	
		k promedio	4.295×10^{-4}

Finalmente:

a) $-r_A=4.295\times10^{-4}s^{-1}\,C_A$

Con $x_A=0.5$ hacemos lo siguiente:

Tiempo de vida media.

$$t_{1/2}=\frac{1}{k}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)}=\frac{1}{4.295\times10^{-4}s^{-1}}\int_0^{0.5}\frac{dx_A}{(1-x_A)}$$

b) $t_{1/2}=1613.84s$

Tenemos: t= 10min = 600s

$$Cs = \cancel{Cs_0}^{0} + \frac{s}{a} C_{A0}\, x_A \qquad \Rightarrow \qquad Cs = C_{A0}\, x_A$$

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{P_{T0}\, y_{A0}}{RT} = \frac{\left(\frac{312}{760}\right)\cancel{atm}\, 1}{0.0825 \frac{\cancel{atm}\, l}{mol\, \cancel{K}} 773\, \cancel{K}} = 6.47 \times 10^{-3}\, mol/L$$

Ahora,

$$kt = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)} \qquad (4.295 \times 10^{-4}\, \cancel{s^{-1}})(600\, \cancel{s}) = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)}$$

Al resolver para x_A, obtenemos:

$$x_A = 0.227$$

Al igual que Cs

$$Cs = C_{A0}\, x_A = 6.47 \times 10^{-3}\, mol/L\ 0.227$$

c) $\boxed{Cs = 0.0015\, mol/L}$

Velocidad inicial:

$$-r_{A0} = k\, C_{A0} \qquad -r_{A0} = (4.295 \times 10^{-4}\, s^{-1})(6.47 \times 10^{-3}\, mol/L)$$

d) $\boxed{-r_{A0} = 2.77 \times 10^{-6} \frac{mol}{L} s^{-1}}$

t =?, cuando tenemos que $P_A = P_S + P_T$

$$C_A = \frac{P_A}{RT} \Rightarrow P_A = C_A RT \qquad Ps = CsRT \qquad P_T = C_T RT$$

Sustituimos

$$C_A \cancel{R}T = Cs\cancel{R}T + C_T \cancel{R}T \Rightarrow C_A = Cs + C_T \ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(i)}$$

Si $\quad C_A = C_{A0}(1 - x_A) \qquad Cs = \cancel{Cso}^{0} + \frac{s}{a} C_{A0} x_A = C_{A0} x_A$

$$C_T = \cancel{C_{T0}}^{0} + \frac{t}{a} C_{A0} x_A = C_{A0} x_A$$

Sustituimos en (i).

$$C_{A0}(1 - x_A) = C_{A0} x_A + C_{A0} x_A \qquad (1 - x_A) = 2x_A \Rightarrow 1 = 2x_A + x_A \Rightarrow x_A = \frac{1}{3}$$

Ahora calculamos el tiempo:

$$t = \frac{1}{K} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)} \qquad t = \frac{1}{4.295 \times 10^{-4}\, s^{-1}} \int_0^{1/3} \frac{dx_A}{(1 - x_A)}$$

e) $\boxed{t = 943\, s}$

$t = ?$ Con $x_A = 0.9$

$$t = \frac{1}{k} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)} \qquad t = \frac{1}{4.295 \times 10^{-4}\, s^{-1}} \int_0^{0.9} \frac{dx_A}{(1 - x_A)}$$

f) $\boxed{t = 5361\, s}$

$x_A = ?$ con $t = 5361$s

Necesitamos conocer k a 600°C con la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{K_2 = Ae^{-E/RT}}{K_1 = Ae^{-E/RT}} \Rightarrow K_2 = K_1 e^{-\frac{E}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]}$$

Calculamos k_2

y ahora x_A

$$kt = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)} \qquad (9.328 \times 10^{-4}\, s^{-1})(5361\, s) = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)} \qquad \Rightarrow \qquad 5 = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)}$$

Resolviendo para x_A, tenemos que:

g) $\boxed{x_A = 0.9932}$

Problema 10

En un reactor discontinuo, que opera a 170°C y a 1 atmósfera de presión, se lleva a cabo la reacción en fase gas:

$$A \rightarrow 2R$$

En la que se alimentó al reactor con una mezcla equimolar de A e inerte, de donde resultó la siguiente información:

t (min)	5	15	30	40	50	80
P (psia)	15.53	16.72	17.3	18.37	18.81	19.65

Determinar:

a) La ecuación cinética

b) La C_R después de 1 hora de iniciada la reacción

c) La P_A a los 60 minutos de transcurrida la reacción

Solución:

$A \rightarrow 2R$

Fase gas

T = 170°C $\qquad$ P_{T0} = 1 atm = 14.7 psia

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a}\, y_{A0} = \frac{2-1}{1}(0.5) = 0.5 \qquad C_{A0} = \frac{y_A P_T}{RT} = \frac{0.5\times 1}{0.08205\times(170+273)} = 0.013756\ {mol}/{L}$$

$$C_{A0}\ [=]\ \frac{atm}{\frac{L\,atm}{mol\,K}K}\ [=]\ \frac{mol}{L}$$

P_{total} (psia)
15.53
16.72
17.3
18.37
18.81
19.65

$\rightarrow$

P_{total} (atm)
1.0565
1.1374
1.1769
1.2497
1.2796
1.3367

$\rightarrow$ obtener x_A

$$x_A = \frac{\left(\frac{P_T}{P_{T0}} - 1\right)}{\varepsilon_A}$$

x_A
0.11293
0.27483
0.35374
0.49932
0.55918
0.67347

Suponer orden:

$n = 1$

$-r_A = k\,C_A^n$

$$k = \frac{1}{t}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)}$$

k (n=1)
0.02397
0.02142
0.01455
0.01729
0.01638
0.01399

$k\uparrow n\downarrow$

Si se supone

$n = 2$

$$k = \frac{1}{t\,C_{A0}}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

k(n=2)
1.8509
1.8367
1.8125
1.8443
1.8740

$$k_{prom}\ a\ 170K = 1.84368\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1}\min^{-1}$$

a) $-r_A = 1.84368\left(\dfrac{mol}{L}\right)^{-1}\min^{-1} C_A^2$

$$C_R = C_{R0} + \frac{r}{a}C_{A0}\,x_A \qquad C_R = 2\,C_{A0}\,X_A$$

x_A =? a 1 hora usando el modelo

1h = 60 min.

$$k = \frac{1}{t\,C_{A0}}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \qquad 1.84368 = \frac{1}{60(0.013756)}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

cuando se despeja $x_A = 0.60344$

$C_R = 2\times 0.013756\times 0.60344$

b) $C_R = 0.016602\dfrac{mol}{L}$

P_A @ 60 min. como $C_A = \dfrac{P_A}{RT}$

Calcular $C_A = C_{A0}\,(1 - x_A)$ = 0.013756 (1 - 0.60344) = 0.005455 mol/L

$P_A = C_A\,RT$ = (0.005455 mol/L)(0.08205)(170+273) = 0.19828 atm

c) P_A = 2.9147 psia

Problema 11

La reacción en fase líquida $2A \rightarrow 3R + S$ se llevó a cabo a 36°C en un reactor intermitente con C_{A0} = 0.2 mol/L. Los resultados experimentales fueron:

t (h)	0	0.5	1.5	3.0	4.0	7.0	13.0
C_R(mol/L)	0	0.0285	0.0675	0.1035	0.1200	0.1515	0.1845

a) Determine el orden y la constante de velocidad de reacción.

b) Calcule el tiempo de vida media a 60°C, si la energía de activación de la reacción es de 10800 cal/mol.

Solución:

$2A \rightarrow 3R + S$

Reacción en fase líquida

T= 36°C con C_{A0} = 0.2 mol/L

t (h)	C_R (mol/L)	x_A	n =1 k	n =2 k	n =3 k
0	0	0	-	-	-
0.5	0.0285	0.095	0.1996	1.0497	5.5241
1.5	0.0675	0.225	0.1699	0.9677	5.5411
3.0	0.1035	0.345	0.1410	0.8778	5.5452
4.0	0.01200	0.4	0.1277	0.8333	5.5555
7.0	0.1515	0.505	0.1005	0.7287	5.5021
13.0	0.1845	0.615	0.0734	0.6144	5.5255

$$k_{prom} = 5.5322 \frac{L^2}{mol^2 h}$$

a) n =? y k = ?

b) $t_{1/2}$=? a 60°C si Ea =10800 cal/mol

$$C_R = \cancelto{0}{C_{R0}} + \frac{r}{a} C_{A0}\, x_A \qquad C_R = \frac{3}{2} C_{A0}\, x_A \qquad x_A = \frac{3}{2}\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{3}{2}\frac{(0.0285)}{0.2} = 0.095$$

$$-r_A = k\, C_A^n$$ Si se supone que n = 1 $$k = \frac{1}{t}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)}$$

Si n= 2 $$k = \frac{C_{A0}}{t}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{C_{A0}^2 (1-x_A)^2} = \frac{1}{t\, C_{A0}}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

Si $n = 3$

$$k = \frac{C_{A0}}{t}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{C_{A0}^3(1-x_A)^3} = \frac{1}{t\,C_{A0}^2}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^3}$$

$\Rightarrow$ **a)** $\boxed{-r_A = k\,C_A^n = 5.5322C_A^3}$

$T_{1/2} = ?$ $x_A = 0.5$ $T_1 = 36°C = 309\ K$ $T_2 = 60°C = 333\ K$

$$R = 1.987\frac{cal}{mol\,K} \qquad \frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{Ea}{R}\left[\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right]} \qquad k_2 = k_1\,e^{-\frac{Ea}{R}\left[\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right]}$$

$$k_2 = 5.5322e^{-\frac{10800}{1.987}\left[\frac{1}{333}-\frac{1}{309}\right]} \qquad k_2 = 19.6551\frac{L^2}{mol^2\,h}$$

$$t = \frac{1}{K\,C_{A0}^2}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^3} \qquad t = \frac{1}{19.6551\,(0.2)^2}\int_0^{0.5}\frac{dx_A}{(1-x_A)^3}$$

b) $\boxed{t = 1.907\,h}$

Problema 12

La reacción en fase gaseosa $A \rightarrow 2R + S$ se realiza en un reactor intermitente, que se alimenta con una mezcla de 20% mol de "A" y 80% mol de un gas inerte a 100°C y 2 atmósferas de presión constantes.

Calcule el tiempo en el cual se debe detener la reacción para obtener una presión parcial de "R" de 0.4 atm., si la constante de la velocidad de reacción tiene un valor a 100°C, de 0.2(mol/L)min^{-1}.

Solución:

$A \rightarrow 2R + S$

Reacción fase gas:

Volumen constante

$y_{A0} = 0.2$

$y_{I0} = 0.8$

$T = 100°C = 373\ K$

Por las unidades de k

$n = 2$

$-r_A = kC_A^2$

$P_{T0} = 2$ atm

$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A0} = \frac{3-1}{1}(0.2)$ $\qquad \varepsilon_A = \frac{2}{1}(0.2)$ $\qquad \varepsilon_A = 0.4$

$C_{A0} = \frac{y_{A0} P_{T0}}{RT}$ $\qquad C_{A0} = \frac{(0.2)(2)}{(0.08205)(373)}$ $\qquad C_{A0} = 0.01308 \frac{mol}{L}$

$C_i = \frac{y_i P_{T0}}{RT} = \frac{Pi}{RT}$ $\qquad C_R = \frac{P_R}{RT}$ $\qquad C_R = \frac{0.4}{(0.08205)(373)} = 0.01308 \frac{mol}{L}$

$C_R = C_{R0} + \frac{r}{a} C_{A0} x_A$ $\qquad C_R = 2 C_{A0} x_A$ $\qquad x_A = \frac{C_R}{2C_{A0}}$ $\qquad x_A = \frac{0.01308}{2(0.01308)} = 0.5$

La cinética es $\qquad -r_A = kC_A^2 \quad \Rightarrow \quad C_{A0} \frac{dx_A}{dt} = k\, C_{A0}^2 (1-x_A)^2$

$$t = \frac{1}{k\, C_{A0}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} = \frac{1}{\left(0.2 \frac{L}{mol \min}\right)\left(0.01308 \frac{mol}{L}\right)} \int_0^{0.5} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

$t = (382.5581 \min)(1)$

$\boxed{t = 352.5581 \min}$

Problema 13

Los siguientes datos corresponden a la reacción de descomposición del componente A en fase gas:

$$2A \rightarrow R + 3S$$

Tiempo (s.)	50	300	500	700	900
Aumento en la presión total (mmHg)	5.5	33.04	55.08	77.1	99.14

Determinar:

a) El orden y la constante de velocidad de reacción, si se parte de una presión total de 200 mmHg, alimentando A puro a una temperatura de 600°C

b) La concentración de S a los 200 segundos de iniciada la reacción

c) El tiempo requerido para obtener el 70% de conversión del reactivo

d) La temperatura a que debe operar el reactor para obtener un 80% de conversión en 500s, si la concentración inicial es la misma y la energía de activación es de 40000 cal/mol

Solución:

$2A \rightarrow R + 3S$

Reacción fase gas

a) n y k = ? si P_{T0} =200mmHg = 0.263 atm, A puro y T=600°C

b) C_S=? a los 200 s

c) t=? a x_A=0.7

d) T=? si x_A=0.8 y t=500s, Ea=40000 cal/mol

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A0} \qquad \varepsilon_A = \frac{4-2}{2}(1) \qquad \varepsilon_A = 1$$

$$P_T = P_{T0}(1+\varepsilon_A x_A) \qquad \frac{P_T}{P_{T0}} = 1+\varepsilon_A x_A \qquad x_A = \frac{P_T}{P_{T0}} - 1 = \frac{205.5}{200} - 1 = 0.0275$$

$$C_{A0} = \frac{P_{T0}\, y_{A0}}{RT} \qquad C_{A0} = \frac{200/760}{(0.08205)(600+273)} \qquad C_{A0} = 3.676\times10^{-3}\, mol/L$$

Suponiendo la cinética: $-r_A = kC_A^{\,2}$

Si $n = 1$

$$k = \frac{1}{t}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)}$$

Si $n = 0.5$

$$k = \frac{C_{A0}}{t}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{C_{A0}^{0.5}(1-x_A)^{0.5}}$$

$$k = \frac{C_{A0}^{0.5}}{t}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^{0.5}}$$

Si $n = 0.45$

$$k = \frac{C_{A0}^{0.55}}{t}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^{0.45}}$$

Si $n = 0.4$

$$k = \frac{C_{A0}^{0.6}}{t}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^{0.4}}$$

t (s)	Aumento P (mmHg)	P (atm)	x_A	n=1 k	n=0.5 k	n=0.45 k	n=0.4 k
50	5.5	0.270	0.0275	5.577×10^{-4}	3.36×10^{-5}	2.54×10^{-5}	1.91×10^{-5}
300	33.04	0.307	0.1652	6.019×10^{-4}	3.49×10^{-5}	2.62×10^{-5}	1.97×10^{-5}
500	55.08	0.336	0.2754	6.443×10^{-4}	3.61×10^{-5}	2.70×10^{-5}	2.03×10^{-5}
700	77.1	0.365	0.3855	6.956×10^{-4}	3.74×10^{-5}	2.79×10^{-5}	2.09×10^{-5}
900	99.14	0.394	0.4957	7.606×10^{-4}	3.91×10^{-5}	2.90×10^{-5}	2.16×10^{-5}

k=2.03x10^{-5}

$-r_A = kC_A^{\ 2}$ $n = 0.4$ $k = 2.03\times10^{-5}$

a) $-r_{A0} = 2.03\times10^{-5}\left(\frac{mol}{L}\right)^{0.6} s^{-1} C_A^{\ 0.4}$

x_A	∫
0.1	0.1021
0.12	0.1231
0.11	0.1126
0.1145	0.1173

$$2.03\times10^{-5} = \frac{\left(3.676\times10^{-3}\right)^{0.6}}{200}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{\left(1-x_A\right)^{0.4}} \qquad 0.1173 = \int_0^{x_A}\frac{dx_A}{\left(1-x_A\right)^{0.4}} \qquad x_A = 0.1145$$

$$Cs = Cs_0 + \frac{s}{a}C_{A0}\,x_A \qquad Cs = \frac{3}{2}\left(3.676\times10^{-3}\right)\left(0.1145\right)$$

b) $Cs = 6.314\times10^{-4}\ mol/L$

$$t = \frac{C_{A0}^{0.6}}{k}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{\left(1-x_A\right)^{0.4}} \qquad t = \frac{\left(3.676\times10^{-3}\right)^{0.6}}{2.03\times10^{-5}}\int_0^{0.7}\frac{dx_A}{\left(1-x_A\right)^{0.4}}$$

c) $t = 1462$ s

$$k = \frac{C_{A0}^{0.6}}{t}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{\left(1-x_A\right)^{0.4}} \qquad k = \frac{\left(3.676\times10^{-3}\right)^{0.6}}{500}\int_0^{0.8}\frac{dx_A}{\left(1-x_A\right)^{0.4}}$$

$$k = 7.14\times10^{-5}\left(\frac{mol}{L}\right)^{0.6} s^{-1} \qquad Ea = \frac{R}{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}}\ln\frac{k_2}{k_1}$$

$T_1 = 573$ K $k_1 = 2.03\text{x}10^{-5}$ $k_2 = 7.14\text{x}10^{-5}$ $T_2 = ?$

$$\left[\frac{1}{873}-\frac{1}{T_2}\right] = -\frac{1.987}{40000}\ln\frac{7.14\times10^{-5}}{2.03\times10^{-5}} \qquad \frac{1}{873}-\frac{1}{T_2} = 6.25\times10^{-5}$$

$$\frac{1}{873} - 6.25\times10^{-5} = \frac{1}{T_2}$$

d) $T_2 = 923.4$ K $T_2 = 650.38$ °C

Problema 14

Del estudio de la reacción irreversible en fase líquida $A \rightarrow 2R$ en un reactor intermitente a volumen constante, con una concentración inicial de A de 0.15 mol/L, se realizaron dos corridas a 40°C y 60°C, obteniéndose los siguientes resultados experimentales:

1^er^ experimento (40°C)		2^do^ experimento (60°C)	
t (min)	C_R(mol/L)	t (min)	C_A(mol/L)
22	0.005	32	0.135
109	0.025	85	0.110
152	0.035	119	0.094
235	0.054	247	0.034
291	0.067	272	0.022

Determinar:

a) La energía de activación de la reacción

b) La temperatura a la que debe trabajar el reactor para lograr un grado de conversión de 90% en 450 minutos

c) La concentración de R que se tendría a 30°C en 150 minutos

d) El tiempo en el que se igualan las concentraciones de A y R a 50°C

Solución:

$A \rightarrow 2R$

Reacción en fase líquida:

$C_{A0} = 0.15$ mol/L

$$C_R = C_{R0} + \frac{r}{a} C_{A0} x_A \quad = \quad 2C_{A0} x_A \qquad \Rightarrow \qquad x_A = \frac{C_R}{2C_{A0}} = \frac{0.005}{2(0.15)} = 0.0167$$

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A) \qquad \Rightarrow \qquad x_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{0.135}{0.15} = 0.1$$

$$k = \frac{C_{A0}}{t} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{\left(C_{A0}(1 - x_A)\right)^n}$$

Si $n = 1$ Si $n = 0.5$

$$k = \frac{1}{t} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)} \qquad k = \frac{C_{A0}}{t} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{C_{A0}^{0.5}(1 - x_A)^{0.5}} \qquad k = \frac{C_{A0}^{0.5}}{t} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)^{0.5}}$$

Si $n = 0.4$ Si $n = 0.3$ Si $n = 0$

$$k = \frac{C_{A0}^{0.6}}{t}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^{0.4}} \qquad k = \frac{C_{A0}^{0.7}}{t}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)^{0.3}} \qquad k = \frac{C_{A0}}{t}\int_0^{x_A}dx_A \Rightarrow k = \frac{C_{A0}\,x_A}{t}$$

1er experimento (40ºC = 313K)								
t (min)	C_R(mol/L)	x_A	n=1 k	n=0.5 k	n=0.4 k	n=0.3 k	n=0.1 k	n=0 k
22	0.005	0.0167	7.64×10^{-4}	2.95×10^{-4}	2.44×10^{-4}	2.01×10^{-4}	1.38×10^{-4}	1.14×10^{-4}
109	0.025	0.0833	7.98×10^{-4}	3.02×10^{-4}	2.49×10^{-4}	2.05×10^{-4}	1.39×10^{-4}	1.15×10^{-4}
152	0.035	0.1167	8.16×10^{-4}	3.07×10^{-4}	2.52×10^{-4}	2.07×10^{-4}	1.40×10^{-4}	1.15×10^{-4}
235	0.054	0.1800	8.44×10^{-4}	3.11×10^{-4}	2.55×10^{-4}	2.09×10^{-4}	1.40×10^{-4}	1.15×10^{-4}
291	0.067	0.2233	8.67×10^{-4}	3.16×10^{-4}	2.58×10^{-4}	2.11×10^{-4}	1.41×10^{-4}	1.15×10^{-4}

$$k_{prom} = 4.7x10^{-4}\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1}\min^{-1}$$

2do experimento (60ºC = 333K)			
t (min)	C_A(mol/L)	x_A	n=0 k
32	0.135	0.1	4.69×10^{-4}
85	0.110	0.267	4.70×10^{-4}
119	0.094	0.373	4.71×10^{-4}
247	0.034	0.773	4.70×10^{-4}
272	0.022	0.853	4.71×10^{-4}

$$n = 0 \quad \left\{ \quad k = 1.15x10^{-4}\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1}\min^{-1}\right.$$

T = 313K T_1 = 313K T_2=333K k_1=1.15x10^{-4} k_2=4.7x10^{-4}

$$Ea = \frac{R}{\left[\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right]}\ln\frac{k_2}{k_1} \qquad Ea = \frac{1.987}{\left[\frac{1}{313}-\frac{1}{333}\right]}\ln\frac{4.7\times10^{-4}}{1.15\times10^{-4}}$$

a) $Ea = 14578\,cal/mol$

$$\ln k = \ln A e^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad \boxed{A = \frac{k}{e^{\frac{-Ea}{RT}}} = \frac{1.15\times10^{-4}}{e^{-\frac{14578}{(1.987)(313)}}}} \qquad A = 1.739\times10^{6}$$

$$k = \frac{C_{A0}x_A}{t} = \frac{0.15(0.9)}{450} = 3\times10^{-4}\frac{mol}{L\min} \qquad k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \Rightarrow -\frac{Ea}{RT} = \ln\frac{k}{A}$$

$$T = \frac{-Ea}{R\ln\frac{k}{A}} = \frac{-14578}{1.987\ln\frac{3\times10^{-4}}{1.739\times10^{6}}}$$

b) $\boxed{T = 326.35K = 53.35°C}$

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \qquad k = 1.739\times10^{6}e^{-\frac{14578}{(1.987)(303)}} \qquad k = 5.302\times10^{-5}\frac{mol}{L\min}$$

$$x_A = \frac{kt}{C_{A0}} = \frac{5.302\times10^{-5}(150)}{0.15} = 0.053$$

$$C_R = C_{R0} + \frac{r}{a}C_{A0}x_A = 2C_{A0}x_A = 2(0.15)(0.053)$$

c) $\boxed{C_R = 0.0159\frac{mol}{L}}$

$$k_{@50°C} = 1.739\times10^{6}e^{-\frac{14578}{1.987(323)}} \qquad k_{@50°C} = 2.3749\times10^{-4}\frac{mol}{L\min}$$

$C_R = C_A$ Si $C_R = 2C_{A0}x_A$ y $C_A = C_{A0}(1-x_A)$

$$\Rightarrow 2\cancel{C_{A0}}x_A = \cancel{C_{A0}}(1-x_A) \Rightarrow 2x_A = 1-x_A \Rightarrow 1 = 2x_A + x_A = 3x_A$$

$$x_A = \frac{1}{3} \qquad t = \frac{C_{A0}x_A}{K} = \frac{(0.15)\left(1/3\right)}{2.3749\times10^{-4}}$$

d) $\boxed{t = 210.53\min}$

Problema 15

La descomposición de la fosfina se lleva a cabo en fase gas a 650°C:

$$4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2$$

y la constante de velocidad se da por: $\log k = -\frac{18963}{T} + 2\log T + 12.13$

Donde $k[=]s^{-1}$ y $T[=]K$. Asumiendo que la reacción se lleva a cabo en un recipiente hermético a 1 atmósfera de presión inicial con reactivo puro, calcule la presión total al cabo de:

a) 50 s.

b) 500 s.

Solución:

$4\,A \rightarrow R + 6\,S$ $\qquad T = 650\text{ °C} = 923\text{ K}$

$$\log k = -\frac{18963}{T} + 2\log T + 12.13$$

$k[=]s^{-1}$, $n = 1$, $P_{T0} = 1$ atm, $y_{A0} = 1$

$$\log k = \frac{-18963}{923} + 2\log(293) + 12.13 \qquad k = 0.003276\,s^{-1}$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a}\,y_{A0} \qquad \varepsilon_A = \frac{7-4}{4}(1) \qquad \varepsilon_A = \frac{3}{4}$$

$t = 50$ s

$$t\,k = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)} \qquad \underbrace{(50)(0.003276)}_{0.1638} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)} \qquad x_A = 0.15$$

$$P_T = P_{T0}\left[1 + \varepsilon_A\left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right)\right] \qquad P_T = (1)\left[1 + \frac{3}{4}(0.15)\right]$$

a) $\boxed{P_T = 1.1125\,atm}$

t=500 s

$$t\,k = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)} \qquad \underbrace{(500)(0.003276)}_{1.638} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)} \qquad x_A = 0.8$$

$$P_T = (1)\left[1 + \frac{3}{4}(0.8)\right]$$

b) $\boxed{P_T = 1.6\,atm}$

Problemas propuestos

Problema 1

Para explicar la cinética de la reacción $A \rightarrow R$ en fase líquida se propone el siguiente modelo de velocidad de reacción: $-r_A = \dfrac{K_1 C_A}{1 + K_2 C_A}$, de donde se obtienen los siguientes resultados experimentales:

C_A (mol/L)	1.5	1.0	0.5	0.3	0.1
$-r_A$ (mol/L-min)	0.085	0.066	0.040	0.026	0.0095

De la información anterior, calcule:

a) El valor de las constantes k_1 y k_2

b) El tiempo necesario para alcanzar un 90% de conversión de reactivo, si se parte de C_{A0}= 2 mol / L

a) $k_1 = 0.099814 \ \text{min}^{-1}$

$k_2 = 0.505529 \ \text{min}^{-1}$

b) $t = 32.18 \, \text{min}$

Problema 2

La reacción en fase líquida $2A \rightarrow R$ se estudió en un reactor intermitente isotérmico a 130°C. La concentración inicial de A fue de 1 mol/L y después de 1 hora fue de 0.1 mol/L. Si la reacción es de segundo orden, calcule:

a) La concentración de A después de 30 minutos

b) El tiempo en el que la concentración de A es igual a la de R

a) $C_A = 0.1819 \dfrac{mol}{L}$

b) $t = 0.22222 h$

Problema 3

La descomposición de un compuesto "*A*" en fase gas $A \rightarrow 2R$ se lleva a cabo en un reactor intermitente a volumen constante, de donde se obtienen los datos siguientes, cuando se alimenta una mezcla gaseosa que consiste de 20% mol de "*A*" y 80% mol de un gas inerte a T =500°C:

t (min)	0	20	40	60	80	100
Presión total (mmHg)	760	790	811	825	836	845

Determine el orden y la constante de velocidad de reacción.

$$\overline{K} = 3.9677\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1} \min^{-1}$$

$$n = 2$$

Problema 4

La reacción en fase líquida $2A \rightarrow R$ tiene lugar en un reactor discontinuo a 20°C. Si se parte de $C_{A0} = 0.2$ mol/L y el valor de la constante de velocidad es de 3.4×10^{-2} (mol/L)$^{-1}$min^{-1} a 20°C, calcule:

a) El tiempo requerido de vida media de la reacción a 20°C

b) El tiempo requerido para alcanzar el 80% de conversión a 20°C

c) El tiempo en el cual la concentración de "*A*" es igual a la concentración de "*R*" a 20°C

d) El tiempo en el cual la concentración de "*A*" es igual a la concentración de "*R*" a 40°C, si la energía de activación es de 20 Kcal/mol

e) La temperatura a la cual la constante de velocidad tiene un valor igual al doble del correspondiente a 10°C

a) $t_{1/2} = 147.059 \min$ **b)** $t = 588.235 \min$

c) $t_{CA=CR} = 294.118$ min

d) $k_{@40°C} = 0.3053 \frac{L}{mol - \min}$ $t = 32.75$ min

e) $T = 15.6249°C$

Problema 5

Para la reacción $A \rightarrow R$, se tiene C_{A0}=1 mol/L, la cual se lleva a cabo en un reactor Batch, por lo que se obtiene un 40% de conversión de reactivo en 1 hora. Calcule la conversión y la C_A después de 1 hora, si se parte de una C_{A0} = 10 mol/L si la cinética de la reacción viene dada por:

a) $-r_A = kC_A^2$ **b)** $-r_A = kC_A$ **c)** $-r_A = k$

a) $x_A = 0.8695$ $C_A = 1.30435 \, mol/L$

b) $x_A = 0.4$ $C_A = 6 \, mol/L$

c) $x_A = 0.04$ $C_A = 9.6 \dfrac{mol}{L}$

Problema 6

Para la reacción $A \rightarrow$ *productos* en fase líquida, se determinó la constante de velocidad a diferentes temperaturas:

T (°C)	k(mol/L)$^{-1}$min^{-1}
20	0.3355×10^{-3}
35	0.9119×10^{-3}
47	1.8828×10^{-3}

Calcule:

a) La velocidad inicial de reacción a 40°C, partiendo de C_{A0} =1.5mol/L

b) La conversión que se alcanza después de 180 min a 40°C

a) $k = 1.241\times10^{-3}\left(\dfrac{mol}{L}\right)^{-1} \min^{-1}$ $-r_{A0} = 2.792\times10^{-3} \dfrac{mol}{L-\min}$

b) $x_A = 0.251$

Problema 7

Para la descomposición en fase gaseosa de una sustancia, en un reactor hermético intermitente a una temperatura constante de 100°C y a una composición de 80% de reactivo y 20% de inertes, se obtuvieron los siguientes datos:

$$A \rightarrow 2R$$

t (min)	P_A(mmHg)
0	760
2	575
4	450
6	361
8	297
10	248
15	168
20	122

Calcule:

a) La ecuación cinética (orden y k)

b) La presión total del reactor para cada dato experimental

c) La velocidad de reacción para cada dato experimental

d) La energía de activación, habiendo encontrado experimentalmente que la velocidad de reacción se incrementa en un 60%, cuando la temperatura alcanzó 110 °C

a)

$$-r_A = 0.829\left(\frac{mol}{L}\right)^{-0.5} \text{min}^{-1}\, C_A^{1.5}$$

b)

$P_T\,(atm)$
1.250
1.493
1.658
1.775
1.859
1.924
2.029
2.089

c)

$-r_A\left(\frac{mol}{L\,\text{min}}\right)$
3.240×10^{-3}
2.233×10^{-3}
1.604×10^{-3}
1.197×10^{-3}
9.135×10^{-4}
5.093×10^{-4}
3.152×10^{-4}

d) $Ea = 13341.56\, cal/mol$

Problema 8

La cinética del proceso de descomposición de la acetona se estudió con la medida de la presión total en el sistema en función del tiempo:

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CO + H_2 + C_2H_4$$

Los siguientes datos de presión total (P_T) fueron obtenidos utilizando reactivo puro en un reactor intermitente a 97°C:

t (s)	0	390	777	1195	3155	∞
P_T (mm Hg)	312	408	488	562	773	931

a) Determine el orden y la constante de velocidad de reacción.

b) Calcule la presión que se tendría después de una hora de iniciada la reacción.

a) $n = 1 \quad k = 4.3x10^{-4} s^{-1}$

b) $P_T = 802.464 mmHg$

Problema 9

En un reactor discontinuo se llevó a cabo la isomerización de un reactivo A en fase líquida, y se obtuvieron los siguientes datos de tiempo de vida media ($t_{1/2}$) a 35°C:

$t_{1/2}$ (s)	1801.80	360.36	180.18	120.12	90.09
C_{A0} (mol/L)	0.01	0.05	0.10	0.15	0.20

Si la energía de activación de la reacción vale 21500 cal/mol:

a) Determine el orden y la constante de velocidad de la isomerización.

b) Si en 15 minutos se desea alcanzar el 50% de conversión, establezca la temperatura de operación del reactor cuando se tienen inicialmente 0.1 mol /L de reactivo.

a) Conclusión, orden 2

$$k = 0.0555\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1} s^{-1}$$

b) Como la temperatura es función de la k:

$$T_2 = 21.5°C$$

Problema 10

La reacción $A \rightarrow R$ en fase líquida se llevó a cabo en un reactor intermitente a 90°C, al que se alimenta una C_{A0} = 0.7 mol/L, de donde resulta:

t (min)	0	18	36	54	90	144
C_R (mol/L)	0	0.1299	0.2179	0.2819	0.3699	0.4499

a) Determine el modelo cinético de la reacción.

b) Calcule el grado de conversión alcanzado a los 100 minutos de reacción.

c) Calcule la velocidad de reacción a los 0, 50 y 100 minutos.

a) modelo cinético $-r_A = kC_A^2 = 0.0179C_A^2$

b) conversión a los 100 min. de reacción:

x_A@ 100 min. = 0.556147

c) velocidad a 0, 50 y 100 min.:

@ 0 min, $x_A = 0 \therefore -r_A$ @ 0 min. = 0.008771 (1-0)^2 = $0.008771 \dfrac{mol}{L} s^{-1}$

@ 100 min, $x_A = .556147 \therefore -r_A$ @ 100 min. = 0.008771 (1-.556147)2 = $0.001728 \dfrac{mol}{L} s^{-1}$

para 50 min.

$$-r_A = 0.003315 \frac{mol}{L} s^{-1}$$

Problema 11

En un reactor discontinuo, que opera a 170 °C y 1 atmósfera de presión, realiza la reacción en fase gas:

$$A \rightarrow 2R$$

Al alimentarse el reactor con una mezcla equimolar de A e inerte, se obtuvo la siguiente información:

t (min.)	5	15	30	40	50	80
$P_T\,(atm)$	1.0565	1.1374	1.1768	1.2496	1.2795	1.3367

Obtener:

a) La ecuación cinética

b) La C_R después de 45 min. de iniciada la reacción

c) La P_A a los 70 min. de transcurrida la reacción

a) k es constante

k = 1.84368(mol/L)$^{-1}$ min^{-1}. Modelo $-r_A = k\,C_A^n$ $\rightarrow$ $\boxed{-r_A = 1.84368 C_A^n}$ $\boxed{n = 2}$

b) C_R @ 45 min. $\boxed{C_R = 0.014664 \text{ mol/L}}$

c) P_A @ 70 min. $\boxed{P_A = 0.180161 atm}$

Problema 12

En el estudio de la cinética del proceso de descomposición del acetaldehído en fase gas a 518°C a volumen constante: $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$, se obtuvieron los siguientes datos experimentales al utilizar reactivo puro a una presión total inicial de 363 mmHg:

t (s)	42	73	105	190	242	310	384	480	665	840	1070	1440
presión total (mmHg)	397	417	437	477	497	517	537	557	587	606	627	647

Determinar:

a) El orden y la constante de velocidad de reacción

b) La presión que se tendría después de media hora de que inicie la reacción

a) $\boxed{n = 2}$ $\boxed{-r_A = 0.3295\, C_A^2}$

b) $\boxed{P_T = 658.34\, mmHg}$

Problema 13

La siguiente reacción en solución $2A \rightarrow R + 2\,S$ se lleva a cabo a 24°C en un reactor discontinuo, de donde resultaron los siguientes datos experimentales:

C_{A0} (mol/L)	0.01	0.05	0.1	0.15	0.2
Tiempo de vida media (min.)	2.639	5.9	8.344	10.22	11.801

Si la energía de activación de la reacción es de 24000 cal/mol:

Determinar:

a) El orden y la constante de velocidad de reacción

b) Si en media hora se desea alcanzar el 50 % de conversión, indique a qué temperatura debe operar el reactor si se parte de una solución cuya concentración es 0.1 mol/L

a) $\boxed{n = 0.5}$ $\boxed{k_{PROM} = 2.2199 \times 10^{-2} \left(\frac{mol}{L}\right)^{0.5} \min^{-1}}$

El modelo cinético es $\boxed{-r_A = 2.2199 \times 10^{-2}\, C_A^{0.5}}$

b) $\boxed{T_2 = 14.94\,^{o}C}$

Problema 14

Para la reacción en fase líquida $3A \rightarrow R$, en un reactor Batch, se determinó la constante de velocidad a varias temperaturas con C_{A0}=1.5 mol/L:

T (°C)	20	35	50
***k* (L/mol-min)**	0.02304	0.05250	0.11140

Calcule:

a) El tiempo que se lograría el 75% de conversión a 40°C

b) El valor de la velocidad inicial a 40°C

c) Los segundos en que tendrían la misma concentración *A* y *R* a 40°C

a) $\boxed{t = 29.38 \min}$

b) $\boxed{-r_{A0} = 0.1531 \frac{mol}{L - \min}}$

c) $\boxed{t = 1702.8\, s}$

Problema 15

La reacción en fase gas $A \rightarrow 2R$ se efectuó en un reactor intermitente a volumen constante, que inició de una mezcla con 50% mol de A y 50% mol de gas inerte, a una presión de 1 atmósfera y a una temperatura de 200°C; de ella se extrajeron los siguientes datos experimentales:

Tiempo (min)	10	20	30	40	50
Presión total (atm)	1.10	1.17	1.22	1.25	1.28

Determinar:

a) La constante de velocidad y el orden de reacción

b) El tiempo de vida media

c) La presión total máxima alcanzada en el reactor

d) La presión parcial de R a los 80 minutos

e) La energía de activación de la reacción si a 300°C la constante de velocidad tiene un valor de 37.8 L/mol-min

f) La temperatura a que se deberá operar el reactor para lograr un 20% de conversión en 90 minutos si se alimenta el compuesto puro a 3 atm de presión

a) $k_{PROM} = 1.9766\left(\frac{mol}{lt}\right)^{-1} \min^{-1}$ $\quad n = 2$ $\quad$ **b)** $t_{1/2} = 40\min$

c) $P_T = 1.5\,atm$ $\quad$ **d)** $P_R = 0.671\,atm$ $\quad$ **e)** $Ea = 15891.78$ cal/mol

f) $T = 378.32\,K = 105.32\,°C$

Problema 16

Para la reacción $A \rightarrow$ *productos*, se determinó la constante de velocidad a diferentes temperaturas:

T (°C)	k (mol/L)$^{-1}$min^{-1}
20	0.3355×10^{-3}
35	0.9119×10^{-3}
47	1.8828×10^{-3}

Determinar::

a) La velocidad inicial de reacción a 40°C, si comienza con $C_{A0} = 1.5$mol/L

b) La conversión que se alcanza después de 180 min a 40°C

a) $-r_{A0} = 2.792\times10^{-3}\left(\frac{mol}{L}\right)\min^{-1}$ $\quad$ **b)** $x_A = 0.251$

Problema 17

Para la reacción de descomposición del N_2O_5, se reportaron los siguientes valores de la constante de velocidad de reacción a diferentes temperaturas:

T (K)	$k \times 10^3 (s^{-1})$
288.1	0.00104
313.1	0.247
338.1	4.870

Si la concentración inicial de N_2O_5 fue la misma en todos los experimentos, calcule el tiempo de vida media a 30°C.

$$t_{1/2} = 29749\, s$$

Problema 18

La reacción en fase gaseosa $A \rightarrow 2R + 3S$ se realizó en un reactor hermético a volumen constante, operado en forma isotérmica a 430 K y a 500 K; en los dos casos se alimentó el reactivo A puro a 2.6 atmósferas de presión. Los resultados experimentales se muestran en la siguiente tabla:

t (min)	A 430 K	A 500 K
	C_R mol/L	C_R mol/L
0	0	0
2	0.04127	0.06369
5	0.07695	0.09645
10	0.1063	
20	0.1285	
40	0.1404	

Determine:

a) La ecuación cinética a 430 K

b) Las concentraciones de R y S a los 15 minutos de iniciada la reacción a 430 K

c) En el experimento a 430 K, el tiempo en que se cumple $C_A = C_S$

d) La temperatura en que se tendrá una conversión del 85% en 16 minutos

e) En cuánto tiempo se llega a un 85% de conversión a 500 K

a) $$-r_A = 0.657\left(\frac{mol}{L}\right)^{-0.5} \min^{-1} C_A^{1.5}$$

b) $$C_R = 0.1205\,\frac{mol}{L} \qquad Cs = 0.1807\,\frac{mol}{L}$$

c) $$t = 1.73\,\min$$

d) $$T = 437K \quad = \quad 164°C$$

e) $$t = 7.58\,\min$$

Problema 19

La descomposición del amoníaco puro ($2NH_3 \rightarrow 3H_2 + N_2$), se realiza a 856°C en un reactor a volumen constante, cuyos resultados son los siguientes:

Tiempo (s)	0	200	400	600	1200
Presión total (mmHg)	205	228	250	273	318

Determine los valores del orden de reacción y la constante de velocidad.

La reacción es de orden 1 y la k es de $0.00064 s^{-1}$

Problema 20

La descomposición de un reactivo "*A*", en fase gaseosa, ocurre con la siguiente estequiometría:

$$A \rightarrow 0.8\,R + 0.65\,S + 0.4\,T$$

Si la reacción se efectúa a 330°C en un reactor intermitente a volumen constante, y se alimenta con una mezcla gaseosa que consiste en 75% mol de "*A*" y 25% mol de un inerte a la presión total de 10 atmósferas, deduzca:

a) La concentración de "*S*" a los 300 segundos

b) El tiempo de vida media

c) La presión total al finalizar la reacción

d) El orden de la reacción

e) El valor de la velocidad de la reacción a los 300 segundos

f) La temperatura a la cual se debe operar el reactor para reducir la presión parcial inicial del reactivo a un cuarto de su valor en 600 segundos, con igual alimentación y una energía de activación de 15 Kcal/mol

Datos adicionales:

Considere el comportamiento ideal de los gases.

k=0.5 min^{-1} a 330°C.

a) $C_S = 0.0835 \frac{mol}{L}$

b) $t_{1/2} = 1.3863 \min$

c) $P_T = 16\,atm$

d) $n = 1$

e) $-r_A = 0.0062 \frac{mol}{L - \min}$

f) $T_2 = 546 K$

Problema 21

La reacción en fase líquida con estequiometría $A \rightarrow R$, se lleva a cabo en un reactor intermitente, que comienza de una concentración inicial de reactivo de 1 mol de "A"/L. Isotérmicamente a 25°C, se obtuvieron los siguientes valores experimentales:

tiempo (min)	5	17	40
C_R (mol/L)	0.4	0.82	0.982

Determinar:

a) El orden y la constante de velocidad

b) El tiempo necesario para alcanzar el 75% de conversión, si se parte de una concentración inicial de reactivo de 0.1 mol de *"A"/L*

c) El valor de la velocidad inicial de reacción si se parte de un C_{A0}=1mol/L

d) ¿A qué temperatura se deberá operar el reactor para alcanzar un 75% de conversión en 10 minutos, si el valor experimental de la energía de activación es de 45000 cal/mol y la concentración inicial de reactivo es de 0.1 mol *"A"/L*?

a) Orden = 1, k = 0.1 min^{-1}

b) $t = 13.863 \, min$

c) $-r_A = 0.1 C_A = 0.1 \frac{mol}{L} min^{-1}$

d) $T_2 = 299.28 K = 26.28°C$

Problema 22

La reacción en fase gaseosa 1.5 $A \rightarrow R$ se desarrolló isotérmicamente en un reactor intermitente a volumen constante. De ella se estudió el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción, y se encontró el siguiente modelo empírico:

$$k = 5.4 \times 10^{11} e^{-\frac{14650}{T}} \quad \text{donde}: \; k[=]s^{-1} \; \text{y} \; T[=]K$$

Si se parte de una mezcla equimolar de reactivo e inertes a una presión inicial de 760 mmHg, calcule:

a) El tiempo de vida media de la reacción a 150°C

b) La presión total cuando finaliza la reacción si se lleva a cabo a 150°C

c) La conversión que se tiene a los 1000 segundos a 150°C

d) La temperatura a la cual se debe operar el reactor para reducir su presión parcial inicial del reactor un tercio de su valor en 5 minutos

e) El orden de la reacción

f) La energía de activación

a) $t_{1/2} = 1411.7\ s$

b) $P_T = 0.833 atm$ **c)** $x_A = 0.388$

d) T=449.048 K = 176.048 ºC $k_{a\,449.048\,K} = 0.003662 s^{-1}$

e) $n = 1$ **f)** $Ea = 29109.6 \dfrac{cal}{mol}$

Problema 23

En un reactor discontinuo que opera a 25°C, se lleva a cabo la reacción en fase líquida $A \rightarrow R + 2S$, de la que resultan los datos siguientes con una C_{A0}=0.2 mol/L:

t (min)	0	10	20	30	40	50
Cs (mol/L)	0	0.178	0.246	0.282	0.305	0.320

Determine la ecuación cinética de la reacción.

$\therefore\ K = 0.4\left(\dfrac{mol}{L}\right)^{-1} \min^{-1}$ $-r_A = 0.4 C_A^2$

Problema 24

De la dimerización en fase gaseosa $2\,A \rightarrow R$ se obtuvieron los siguientes datos experimentales a 440°C, en un reactor a volumen constante que empezó con reactivo puro:

a) Proponga un modelo de velocidad que se ajuste a los datos experimentales.

Tiempo (s)	0	1.667	3.333	5.000	6.667	8.333
P (mmHg)	620.4	533.4	483.1	453.1	425.4	411.1

b) Si se parte de una alimentación con 20% de inertes, 30% de "*R*" y 50% de "*A*", calcule el tiempo necesario para tener una concentración de "*R*" de 0.0057 mol/L.

a) $-r_A = 17.3322 C_A^2$

b) $t = 6.3409 s$

Problema 25

La dimerización en fase gaseosa del Trifluorcloroetileno se puede representar mediante la reacción: $2C_2F_3Cl \rightarrow C_4F_6Cl_2$, que arroja los siguientes datos a 440°C en un reactor a densidad constante que parte de reactivo puro:

Tiempo (s)	Presión total (KPa)
0	82.7
100	71.1
200	64.4
300	60.4
400	56.7
500	54.8

Determine:

a) El modelo cinético que represente los datos obtenidos

b) El tiempo de vida media de la reacción

c) La concentración del reactivo en un tiempo de 300 s a una temperatura de 600°C si la energía de activación es de 10000 cal/mol

d) El tiempo requerido para alcanzar el 40% de conversión si inicia de 100KPa de presión total a 440°C, con una alimentación compuesta por 25% mol de reactivo y 75% de N_2

a) $-r_A = 0.289 \frac{L}{mol\, s} C_A^2$

b) $t_{1/2} = 248\, s$

c) $C_A = 0.0025 \frac{mol}{L}$

d) $t = 547\, s$

Problema 26

La reacción en fase gaseosa $A \rightarrow R$ se lleva a cabo isotérmicamente a 150°C en un reactor intermitente a volumen constante. En ella se estudió el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción, y se encontró el siguiente modelo:

$$k = A e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

$A = 6.2 \times 10^{11}\ s^{-1}$

$Ea = 31200$ cal/mol

$T = K$

Si se parte de una mezcla equimolar de reactivo e inertes a una presión total inicial de 2 atm, calcule la temperatura a la cual se debe operar el reactor para reducir la presión parcial inicial de reactivo a un cuarto de su valor inicial en 15 minutos.

$T = 467\, K$

Problema 27

Del estudio de la descomposición térmica del Óxido nitroso (N_2O) en fase gaseosa, a 1030 K en un recipiente a volumen constante y con diversas presiones iniciales (P_{T0}) de N_2O, los datos de vida media ($t_{1/2}$) que se obtienen son:

$t_{1/2}$ (s)	860	470	255	212
P_{T0} (mm Hg)	82.5	151	278	334

Determine el tiempo en que se logrará un grado de conversión del 30% si en un experimento a temperatura constante se inicia con 50 mmHg de N_2O y 50 mmHg de Helio a 1030K.

$$N_2O \rightarrow productos$$

$$t = 611.7\,s$$

Problema 28

Para la reacción en fase líquida $2A \rightarrow R + S$, se han obtenido los siguientes datos experimentales:

Calcule la concentración de R a los 10 minutos de iniciada la reacción si se parte de C_{A0}=2 mol/L a 100° C.

T (°C)	200	500
k (lt mol-1min-1)	12.69	300

$$C_R = 0.966\frac{mol}{L}$$

Problema 29

Para la reacción en fase gaseosa $A \rightarrow R + S$ se tienen los siguientes datos a 30°C:

C_A(mol/m³)	66	81	108	141
$-r_A$(mol/m³-min)	0.0848	0.0902	0.100	0.112

a) Encuentre el modelo cinético para esta reacción.

b) Si la temperatura se incrementa a 45°C y la velocidad aumenta un 75% ¿qué valor tiene la energía de activación?

c) Si a 30°C y 5 atmósferas de presión se tiene "A" puro en un reactor discontinuo a volumen constante, ¿en cuánto tiempo (minutos) se tendrá que C_A=C_R=C_S?

d) Si al reactor de volumen constante se alimenta un gas que contiene 50% mol de "*A*" y 50% mol de inertes a las condiciones de 5 atmósferas de presión y 50°C de temperatura, ¿en cuánto tiempo se obtiene el 80% de conversión de "*A*"?

a) Modelo: $-r_A = 0.0181 C_A^{0.3668} [=] \frac{mol}{m^3 \min}$ **b)** $Ea = 7152.83\, {cal}/{mol}$

c) $t = 894.36 \min$ **d)** $t = 475.38 \min$

Problema 30

La siguiente reacción en fase líquida:

$$2A \rightarrow R$$

se lleva a cabo a volumen constante, partiendo de *A* puro, cuya concentración inicial es de 0.15 mol/L, se tienen los siguientes resultados experimentales:

Primera corrida a 40°C		Segunda corrida a 60°C	
t (min)	C_R, (mol/L)	*t* (min)	C_A (mol/L)
22	0.005	12.7	0.135
131	0.025	37.4	0.110
203	0.035	56.3	0.094
411	0.054	172	0.036
722	0.067	231	0.022

Determinar:

a) ¿A qué temperatura debe trabajar el reactor para alcanzar una conversión de 90% en 50 minutos?

b) ¿Cuál es la concentración de *R* a los 150 min y 30°C?

$Ea = 10073\, {Cal}/{mol}$

a) $T_2 = 375.54 K$ **b)** $C_R = 0.018 \frac{mol}{L}$

Problema 31

En un reactor a volumen constante se alimentó una mezcla de gases que consistió de 2 moles de "A" y 4 moles de un gas inerte a 150°C y 1 atmósfera de presión. El compuesto "A" se descompone en forma isotérmica de acuerdo con la reacción $A \rightarrow 2R$, cuyos resultados son:

Tiempo (min)	20	40	60	80
Presión total (mmHg)	855	920	967	1003

Determinar:

a) La expresión cinética que mejor se ajuste a los datos experimentales

b) La conversión a los 10 minutos de iniciada la reacción, si el reactor opera a 200°C y la energía de activación es de 12500 cal/mol, y si conserva la misma presión y relación de alimentación

a) $k = 3.32\times10^{-3}(mol/L)^{0.4}\,\text{min}^{-1}$ $-r_A = 3.32\times10^{-3}C_A^{0.6}$

b) $x_A = 0.92$

Problema 32

La reacción en fase líquida $2\,A \rightarrow 3\,R + S$, se llevó a cabo a 36°C. Los datos cinéticos obtenidos son los siguientes:

t (h)	0	0.5	1.5	3.0	4.0	7.0	13.0
C_A (mol/L)	0.2	0.181	0.155	0.131	0.12	0.099	0.077

Determinar:

a) El orden y la constante de la reacción

b) El tiempo que tarda en alcanzarse el 90 % de conversión

c) El tiempo de vida media a 60°C si la energía de activación vale 10,800 cal/mol

a) $n = 3$

$$\text{k} = 5.53237\left(\frac{mol}{L}\right)^{-2} h^{-1}$$

b) $t = 223.684\ h$

c) $t_{1/2} = 1.90784\ h$

Problema 33

El compuesto "A" se descompone térmicamente con una cinética de orden 1.5 según la reacción en fase gas $A \rightarrow 2R$, en un recipiente a volumen constante dotado de un manómetro. La reacción se realizó con "A" puro, en un primer experimento, alcanzando una presión de 65 mmHg a los 172 minutos. Al final de la reacción se obtuvo una presión de 80 mmHg; todo el experimento se ejecutó en un baño a temperatura constante a 200°C. En un segundo experimento, realizado a 300°C y "A" puro, la presión total fue de 26 mmHg a los 48 minutos y de 30 mmHg al finalizar la reacción.

Determinar:

a) La constante de la reacción a 200°C y 300°C

b) La energía de activación de la reacción

c) La presión total a los 10 minutos, si se carga el reactor con 50% mol de "A" y 50 % mol de gas inerte a una presión total inicial de 20 mmHg y la reacción se realiza a 500 °C

a) $k_2 = 1.9041\left(\frac{mol}{L}\right)^{-0.5} \min^{-1} @ 573K$; $k_1 = 0.1998\left(\frac{mol}{L}\right)^{-0.5} \min^{-1} @ 473K$

b) $Ea = 12141\, cal/mol$

c) $P_T = 29\, mmHg$

2 Tratamiento de datos cinéticos

Reacciones bimoleculares, trimoleculares, cualquier orden, volumen constante y variable

Volumen constante

Reacciones bimoleculares irreversibles de segundo orden

Considerar la reacción $aA + bB \rightarrow productos$ con la correspondiente ecuación cinética:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B$$

Si se sustituyen $C_A = C_{A0}(1 - X_A)$ y $C_B = C_{B0} - \frac{b}{a} C_{A0} X_A$

Se establece y remplaza $M = C_{B0} / C_{A0}$

$$-r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC^2_{A0}(1\text{-}X_A)(M - \frac{b}{a} X_A)$$

Al integrarlo:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1\text{-}X_A)(M - \frac{b}{a} X_A)} = kC_{A0} \int_0^t dt$$

resolvemos finalmente. Después de separar en fracciones parciales, de integrar y reordenar, el resultado final, expresado en diferentes formas, es:

$$\ln \frac{1\text{-}X_B}{1\text{-}X_A} = \ln \frac{M - X_A}{M(1\text{-}X_A)} = \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A} = \ln \frac{C_B}{MC_A} = C_{A0}(M\text{-}1)kt = (C_{B0} - C_{A0})kt \qquad M \neq 1$$

Reacciones trimoleculares irreversibles de tercer orden

La reacción $A + B + D \rightarrow productos$ tiene la ecuación cinética

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_D$$

o, en función de X_A

$$C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC^3_{A0}(1\text{-}X_A)\left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X_A\right)\left(\frac{C_{D0}}{C_{A0}} - X_A\right)$$

Si se separan variables, se descompone en fracciones parciales y se integra, el resultado, después de la manipulación correspondiente, es:

$$\frac{1}{(C_{A0}-C_{B0})(C_{A0}-C_{D0})}\ln\frac{C_{A0}}{C_A}+\frac{1}{(C_{B0}-C_{D0})(C_{B0}-C_{A0})}\ln\frac{C_{B0}}{C_B}+\frac{1}{(C_{D0}-C_{A0})(C_{D0}-C_{B0})}\ln\frac{C_{D0}}{C_D}=kt$$

Ahora, si CD_0 es mucho mayor que CA_0 y CB_0, la reacción será de segundo orden y la ecuación anterior se reduce a:

$$\ln\frac{1-X_B}{1-X_A}=\ln\frac{M-X_A}{M(1-X_A)}=\ln\frac{C_BC_{A0}}{C_{B0}C_A}=\ln\frac{C_B}{MC_A}=C_{A0}(M-1)kt=(C_{B0}-C_{A0})kt \qquad M\neq 1$$

Ecuaciones cinéticas empíricas de orden *n*

Cuando no se conoce el mecanismo de reacción, frecuentemente se intenta ajustar los datos con una ecuación cinética de orden *n* de la forma $-r_A=-\frac{dC_A}{dt}=kC_A^n$

que después de separar variables e integrar resulta en $C_A^{1-n}-C_{A0}^{1-n}=(n-1)kt$

El orden *n* no puede encontrarse expresa y claramente a partir de la ecuación anterior, por lo que es necesario recurrir a una solución por tanteo (método de prueba y error), lo que no es difícil: solamente se debe suponer un valor de *n* y calcular *k*. El valor de *n* que minimiza la variación de *k* es el valor buscado.

Un hecho curioso de esta expresión cinética es que las reacciones de orden $n > 1$ nunca pueden completarse en un tiempo finito. Por otra parte, para órdenes $n < 1$predice que la concentración de reactivo será cero y después negativa en cierto tiempo definido, determinado a partir de la ecuación anterior, por lo tanto: Como la concentración real no puede caer abajo de cero, no se debe integrar más allá de este tiempo para $n < 1$. Asimismo, como consecuencia de este comportamiento, el orden fraccional observado en los sistemas reales cambiará e irá en aumento hasta alcanzar el valor de la unidad mientras se consume el reactivo.

Volumen variable

Método diferencial de análisis

El método diferencial de análisis de datos en reacciones de volumen variable es el mismo que se aplica para la situación de volumen constante, a excepción de que ha de sustituirse:

$$\frac{dC_A}{dt} \qquad con \qquad \frac{C_{A0}}{V\varepsilon_A}\frac{dV}{dt} \qquad o \qquad \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A}\frac{d(lnV)}{dt}$$

Esto significa graficar *ln V* contra *t* y tomar pendientes, si quisiéramos representarlo de manera gráfica.

Método integral de análisis

Sólo los casos más simples de ecuación de velocidad pueden integrarse y proporcionar expresiones manejables de V contra t, mismos que a continuación se examinan.

Reacciones de orden cero. Para una reacción homogénea de orden cero, la velocidad de cambio de cualquier reactivo A es independiente de la concentración de los materiales:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \frac{d(lnV)}{dt} = k$$

Cuando se integra, se llega a: $$\frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} ln\frac{V}{V_0} = k * t$$

Reacciones de primer orden

Para reacciones monomoleculares de primer orden, la ecuación de velocidad para el reactivo A es:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \frac{d(lnV)}{dt} = kC_A = k\left(\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A}\right)$$

Reacciones de segundo orden

Para una reacción bimolecular de segundo orden:

$2A \rightarrow productos$; $A + B \rightarrow productos$ con $C_{A0}=C_{B0}$

la velocidad de reacción de A está determinada por

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \frac{d(lnV)}{dt} = kC_A^2 = kC_{A0}^2\left(\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A}\right)^2$$

Reacciones de orden n y otras reacciones

El método integral no es útil para estos casos.

Método de velocidades iniciales

El método diferencial de análisis de datos para determinar órdenes de reacción y velocidades de reacción específicas es uno de los más fáciles de usar, ya que sólo requiere un experimento. Sin embargo, otros efectos, como la presencia de una reacción significativa en la dirección inversa, pueden hacerlo ineficaz.

En tales casos se puede recurrir al método de velocidades iniciales para determinar el orden de reacción y la constante de velocidad específica.

En este procedimiento se efectúa una serie de experimentos a diferentes concentraciones iniciales C_{A0} y se determina la velocidad de reacción inicial $-r_{A0}$ para cada experimento. También es posible obtener la velocidad inicial al diferenciar los datos y extrapolarlos hasta el tiempo cero.

Ejemplo: Método de velocidades iniciales en cinética de disolución sólido-líquido

La disolución de dolomita, carbonato de calcio y magnesio en ácido clorhídrico es una reacción de especial importancia en la estimulación ácida de depósitos dolorníticos de petróleo.

La reacción de disolución es $4HCl + CaMg(CO_3)_2 \rightarrow Mg^{+2} + Ca^{+2} + 4Cl^{-} + 2CO_2 + 2HO$

Si contamos con los siguientes datos:

C_{A0} (mol/cm³)	$-r_A$ (mol/cm²s)×10⁷
1.0	1.2
4.0	2.0
2.0	1.36
0.1	0.36
.5	0.74

Al realizar una linealización por mínimos cuadrados de estos datos obtendremos el orden de la reacción: donde "x" son las concentraciones y "y" las velocidades iniciales, y la pendiente de la ecuación de la línea recta obtenida es el orden de la reacción. En este caso el orden es 0.44.

Método del reactivo en exceso

También es posible utilizar el método de exceso para establecer la relación entre $-r_A$ y la concentración de otros reactivos. Es decir, la reacción irreversible: $A + B \rightarrow productos$

cuya ley de velocidad es: $-r_A = kC_A^{\alpha}C_B^{\beta}$

alfa y beta son incógnitas, por lo que $-r_A = k'C_A^{\alpha}$ podría efectuarse primero con B en exceso, para que CB prácticamente no cambie durante el curso de la reacción:

$$k' = C_B^{\beta} \approx C_{B0}^{\beta}$$

Después de determinar alfa, la reacción se efectúa con A en exceso, y en ese momento la ley de velocidad se aproxima con:

$$-r_A = k''C_B^{\beta}$$

Una vez encontrados alfa y beta, se puede calcular k_A a partir de la medición de $-r_A$ a concentraciones conocidas de A y B:

$$k_A = \frac{-r_A}{C_A^{\alpha}C_B^{\beta}} \left[\left(\frac{L}{mol} \right)^{\alpha+\beta-1} * s^{-1} \right]$$

Reacciones reversibles

En las reacciones que hemos visto hasta ahora se ha supuesto que los reactivos se transforman por completo en productos. Sin embargo, en muchas ocasiones la reacción cesa antes de que se agoten los reactivos. Esto sucede cuando se alcanza un equilibrio entre los reactivos y los productos de la reacción, en las denominadas reacciones reversibles.

Dentro de este tipo de reacciones pueden darse varios casos:

a) Primer orden

Es el caso más sencillo, es decir, cuando la reacción directa y la inversa son ambas de primer orden.

La reacción:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} R$$

tiene una constante de equilibrio (k_{eq}), la cual está dada por la relación de $kc = {k_1}/{k_2}$. La ecuación cinética es:

$$\frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

Al sustituir $C_A = C_{A0}\left(1 - X_A\right)$

y también $C_R = C_{R0} + C_{A0}X_A$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_{A0}\left(1 - X_A\right) - k_2\left(C_{R0} + C_{A0}X_A\right) = k_1 C_{A0}\left(1 - X_A\right) - k_2 C_{A0}\left(\frac{C_{R0}}{C_{A0}} + X_A\right)$$

establecemos y sustituimos $M = C_{R0}/C_{A0}$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1\left(C_{A0} - C_{A0}X_A\right) - k_2\left(MC_{A0} + C_{A0}X_A\right);$$ finalmente si sustituimos $kc = {k_1}/{k_2}$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1(C_{A0} - C_{A0}X_A) - \frac{k_1}{k_{eq}}(MC_{A0} + C_{A0}X_A) = k_1 C_{A0}\left[(1 - X_A) - \frac{1}{k_{eq}}(M + X_A)\right]$$

Equilibrio

Ahora bien, en el equilibrio $dC_R/dt = 0.\ X_A = X_{Ae}$

$$k_1\left(C_{A0} - C_{A0}X_A\right) = k_2\left(MC_{A0} + C_{A0}X_A\right)$$

Así, a partir de la ecuación anterior se encuentra que la conversión fraccional de *A* en condiciones de equilibrio (X_{Ae}) es:

$$k_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(MC_{A0} + C_{A0}X_{Ae})}{(C_{A0} - C_{A0}X_{Ae})} = \frac{M + X_{Ae}}{1\text{-}X_{Ae}}$$

Si obtenemos la ecuación de velocidad en función de este concepto, tenemos:

$$C_{A0}\frac{dX_A}{dt} = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_{A0}\left[(1 - X_A) - \frac{1}{k_{eq}}(M + X_A)\right]$$

Si sustituimos la expresión de k_{eq} en esta ecuación conseguimos:

$$C_{A0}\frac{dX_A}{dt} = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_{A0}\left[(1 - X_A) - \frac{1\text{-}X_{Ae}}{M + X_{Ae}}(M + X_A)\right]$$

y al resumir todo en la ecuación final:

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1\left[(1 - X_A) - \frac{1\text{-}X_{Ae}}{M + X_{Ae}}(M + X_A)\right] = \frac{k_1(M+1)}{M + X_{Ae}}(X_{Ae} - X_A)$$

b) Segundo orden

Pueden ser de la siguiente forma:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} R + S$$

$$2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} R + S$$

$$2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} 2R$$

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} 2R$$

Con las restricciones de C_{A0}=C_{BO} y C_{RO}=C_{S0}=0, las ecuaciones cinéticas integradas para *A* y *B* son idénticas, como sigue, al estar ya integradas:

$$ln\left[\frac{X_{Ae}\text{-}\left(2X_{Ae} - 1\right)X_A}{X_{Ae} - X_A}\right] = 2k_1\left(\frac{1}{X_{Ae}} - 1\right)C_{A0}t$$

Órdenes combinados

Reacciones reversibles en general

En el caso de órdenes diferentes a 1 o 2, la integración de las ecuaciones cinéticas para reacciones reversibles resulta más compleja. Así, si en la ecuación de orden 1 u orden 2 no es posible ajustar los datos experimentales, la búsqueda de su ecuación cinética se efectúa mejor por el método diferencial.

Reacciones en las que cambia el orden

En la búsqueda de una ecuación cinética se podría encontrar que los datos se ajustan bien a un orden de reacción a concentraciones altas, y a otro orden de reacción a concentraciones bajas.

Considerar la reacción:

$$A \rightarrow R \quad \text{con} \quad -r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

A partir de esta ecuación cinética se observa que:

1. Para valores altos de C_A, la reacción es de orden cero con constante cinética $k1/k2$ (o $k2C_A$>>1)

2. Para valores bajos de C_A, la reacción es de orden uno con constante cinética $k1$ (o $k2C_A$<<1)

3. Para aplicar el método integral, se deben separar las variables e integrar la ecuación anterior. Esto proporciona:

$$ln\,\frac{C_{A0}}{C_A} + k_2\left(C_{A0} - C_A\right) = k_1 t$$

4. Para linealizar, se reordena la ecuación anterior para obtener:

$$\frac{C_{A0} - C_A}{ln\left(C_{A0}/C_A\right)} = \frac{-1}{k_2} + \frac{k_1}{k_2}\left(\frac{t}{ln\left(C_{A0}/C_A\right)}\right)$$

Por un razonamiento similar al anterior, se puede demostrar que la ecuación cinética general cambia desde el orden *m-n* para concentraciones altas, hasta el orden m para concentraciones bajas. Este cambio aparece cuando $k_2 C_A^n \cong 1$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A^m}{1 + k_2 C_A^n}$$

Problemas resueltos

Problema 1

Al estudiar en fase gaseosa $2A + B \rightarrow R$ en dos experimentos, se obtuvieron los datos siguientes:

Primer experimento		Segundo experimento	
Se alimentó una mezcla con 40% mol de A, 40% mol de B y 20% de un gas inerte en un reactor intermitente a volumen y a 100ºC de temperatura constantes.		Se alimentó una mezcla equimolar de A y B en un reactor discontinuo a una presión de 2 atm y a 200ºC de temperatura constantes.	
Tiempo (h)	Presión total (atm)	Tiempo (h)	Volumen (litros)
0	2.00	0	2
3.255	1.92	0.186	1.9
11.688	1.76	0.629	1.7
24.401	1.60	1.222	1.5
46.545	1.44	2.123	1.3
102.62	1.28	4.060	1.1

Determine el valor de la energía de activación de la reacción.

Solución:

Para el primer experimento: Reactivo limitante “A” $T = 100$ °C =373K

$$C_{A0} = \frac{P_{T0}y_{A0}}{RT} = \frac{(2)(0.4)}{(0.08205)(373)} = 0.02614 mol / L$$

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A) \qquad C_B = C_{B0} - \frac{b}{a}C_{A0}x_A = C_{A0}\left(M - \frac{1}{2}x_A\right)$$

$$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \Rightarrow C_{B0} = MC_{A0}$$

De: $P_T = P_{T0}(1 + \varepsilon_A x_A)$

Obtenemos: $\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a}y_{A0} = \frac{(1-3)}{2}(0.4) = -0.4$

$$x_A = \frac{\left(\frac{P_T}{P_{T0}} - 1\right)}{\varepsilon_A} = \frac{\left(\frac{1.92}{2.0} - 1\right)}{(-0.4)} = 0.1$$

$$-r_A = kC_A^{nA}C_B^{nB}$$

Suponiendo $n_A = n_B = 1 \quad \Rightarrow -r_A = kC_A C_B = kC_{A0}^2 (1-x_A)\left(M - \frac{1}{2}x_A\right)$

$$\cancel{C}_{A0}\frac{dx_A}{dt} = kC_{A0}^{\cancel{2}}(1-X_A)(M-\frac{1}{2}X_A)$$

$$\therefore k_1 = \frac{1}{C_{A0}t}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{\left[(1-x_A)\left(M-\frac{b}{a}x_A\right)\right]}$$

$$k_1 = \frac{1}{(0.02614)(3.255)}\int_0^{0.1}\frac{dx_A}{\left[(1-x_A)\ (1-0.5x_A)\right]} = 1.2709 L/mol\ \ h$$

Por analogía se obtienen los resultados subsecuentes:

t(h)	P_T(atm)	x_A	$k_1(n_A = n_B = 1)$
0	2.00	0	----
3.255	1.92	0.1	1.2709
11.688	1.76	0.3	1.2710
24.401	1.60	0.5	1.2714
46.545	1.44	0.7	1.2710
102.62	1.28	0.9	1.2710

$$kprom = 1.271\frac{L}{molh}\ \Big\}\ T_1 = 373\text{K}$$

Para el segundo experimento: Volumen variable $\quad T = 200°\text{C} = 473\text{K}$

$$C_A = \frac{C_{A0}(1-x_A)}{1+\varepsilon_A x_A} \qquad C_B = \frac{C_{A0}\left(M-\frac{1}{2}x_A\right)}{1+\varepsilon_A x_A}$$

$$C_{A0} = \frac{P_{T0}y_{A0}}{RT} = \frac{(2)(0.5)}{(0.08205)(473)} = 0.02577 mol/L$$

De: $\quad V_T = V_{T0}(1+\varepsilon_A x_A)$

Obtenemos: $\quad \varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a}y_{A0} = \frac{(1-3)}{2}(0.5) = -0.5$

si $-r_A = kC_A^{nA}C_B^{nB}$ sabemos que $n_A = n_B = 1$

$$\Rightarrow -r_A = kC_A C_B; \qquad C_A = \frac{C_{A0} - x_A C_{A0}}{1+\varepsilon_A x_A}$$

$$\Rightarrow -dC_A = \frac{d\not{C}_{A0}^{\,0} - C_{A0}dx_A}{1+\varepsilon_A x_A} = -\frac{C_{A0}dx_A}{1+\varepsilon_A x_A}$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{\not{C}_{A0}dx_A}{1+\varepsilon_A x_A}\frac{dx_A}{dt} = \frac{kC_{A0}^2\left(1-x_A\right)\left(M-\frac{1}{2}x_A\right)}{\left(1+\varepsilon_A x_A\right)^2}$$

$$-k_2 = \frac{1}{C_{A0}t}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{\frac{\left[\left(1-x_A\right)\left(M-\frac{b}{a}x_A\right)\right]}{1+\varepsilon_A x_A}} \Rightarrow k_2 = \frac{1}{C_{A0}t}\int_0^{xA}\frac{\left(1+\varepsilon_A x_A\right)dx_A}{\left(1-x_A\right)\left(M-\frac{1}{2}x_A\right)}$$

$$k_2 = \frac{1}{(0.02577)(0.186)}\int_0^{0.1}\frac{\left(1-0.5x_A\right)dx_A}{\left[\left(1-x_A\right)\ \left(1-0.5x_A\right)\right]} = 21.981\frac{L}{molh}$$

Por analogía, resultan los siguientes datos:

t(h)	V_T(atm)	x_A	$k_2(n_A=n_B=1)$
0	2.00	0	----
0.186	1.9	0.1	21.981
0.629	1.7	0.3	22.004
1.222	1.5	0.5	22.011
2.123	1.3	0.7	22.007
4.060	1.1	0.9	22.008

$$\left.k_2 prom = 22\frac{L}{molh}\right\} \quad \text{T2= 473K}$$

De la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{Ea}{R}\left[\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right]}$$

$$\frac{1.271}{22} = e^{-\frac{Ea}{1.987}\left[\frac{1}{373}-\frac{1}{473}\right]}$$

$Ea=$ 9995.43 cal/mol

Problema 2

Se efectuó la siguiente reacción en fase gaseosa: $A + B \rightarrow R$ en un reactor hermético dotado de un manómetro, cuya prueba inició con una mezcla equimolar de A y B con los siguientes resultados a 100°C:

No.	*t* (min)	P_T (atm)	
0	0	1.000	Presión variable
1	5	0.963	
2	25	0.859	
3	50	0.780	
4	100	0.694	
5	200	0.620	
6	500	0.556	

Calcule el tiempo necesario para obtener 75% de conversión, si se efectúa la reacción a una presión total constante de 2 atm, a 100°C y con una alimentación consistente en *A*=30%, *B*=60%, Inertes=10%.

Solución:

T = 100 °C = 373K ; Volumen constante

Primero se determina la conversión con: $P_T = P_{T0}\left(1+\varepsilon_A x_A\right)$

$$x_A = \frac{\left(\frac{P_T}{P_{T0}} - 1\right)}{\varepsilon_A} \qquad \varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A0}$$

$$\varepsilon_A = \frac{\left(n_{prod} - n_{reac}\right)}{a} y_{A0} \Rightarrow \varepsilon_A = \left(\frac{1-2}{1}\right) 0.5 = -0.5$$

$$x_{A1} = \frac{\left(\frac{0.963}{1} - 1\right)}{-0.5} = 0.074 \qquad x_{A4} = 0.612$$

$$x_{A2} = 0.282 \qquad x_{A5} = 0.760$$

$$x_{A3} = 0.440 \qquad x_{A6} = 0.888$$

Si se considera que se trata de un reactor hermético, el sistema trabaja a volumen constante e inicialmente se supondrá un orden de reacción global de 2.

$$-\frac{dC_A}{dt}=-r_A=kC_AC_B \qquad C_A=C_{A0}(1-x_A)$$

$$C_{A0}\frac{dx_A}{dt}=kC_{A0}^2(1-x_A)^2 \qquad C_B=C_{B0}-\frac{b}{a}C_{A0}x_A \quad si \quad C_{A0}=C_{B0} \quad y \quad a=b$$

$$\int_0^{xA}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}=kC_{A0}\int_0^t dt \qquad \Rightarrow C_B=C_{A0}(1-x_A) \qquad dC_A=dC_{A0}-C_{A0}dx_A$$

$$k=\frac{1}{tC_{A0}}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \qquad n_{total}=2$$

$$C_{A0}=\frac{P_{A0}}{RT}\Rightarrow C_{A0}=\frac{y_{A0}P_{T0}}{RT}=\frac{0.5\times 1}{0.08205\times 373}=0.01635\frac{mol}{L}\quad C_{A0}[=]\frac{atm}{\left(\frac{L-atm}{mol\ \ K}\right)(K)}[=]\frac{mol}{L}$$

$$k[=]\frac{1}{min\frac{mol}{L}}[=]\frac{L}{mol\,min}; \qquad k_1=\frac{1}{5.0\times 0.01635}\int_0^{0.074}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}\Rightarrow k_1=0.9975\frac{L}{mol\,min}$$

$$k_2=\frac{1}{25\times 0.01635}\int_0^{0.282}\frac{dx_A}{(1-x_A)}\Rightarrow k_2=0.9610\frac{L}{mol\,min}$$

$$k_3=0.9617\frac{L}{mol\,min}$$

$$k_4=0.9647\frac{L}{mol\,min}$$

$$k_5=0.9683\frac{L}{mol\,min}$$

$$k_6=0.9698\frac{L}{mol\,min}$$

$$kprom=0.9662\frac{L}{mol\,min} \qquad \Rightarrow -r_A=0.9662\frac{L}{mol\,min}C_AC_B$$

Con las nuevas condiciones de presión, composición y conversión del componente A:

$$C_{A0}=\frac{y_{A0}P_{T0}}{RT}=\frac{0.3\times 2}{0.08205\times 373}=0.0196\frac{mol}{L}$$

como $C_{A0}\neq C_{B0}$ y $M=\frac{y_{B0}}{y_{A0}}=2 \ \Rightarrow \ -r_A=kC_{A0}^2(1-x_A)(M-x_A)$

$$\therefore\ =\frac{1}{kC_{A0}}\int_0^{X_a}\frac{dx_A}{(1-x_A)(2-x_A)}=\frac{1}{(0.9662)(0.0196)}\int_0^{0.75}\frac{dx_A}{(1-x_A)(2-x_A)}= \quad t=\boxed{48.32\text{ min}}$$

Problema 3

La reacción irreversible en fase gaseosa $A \rightarrow R+S$ se lleva a cabo isotérmicamente a 200°C en un reactor de volumen variable a presión constante. La cinética de la reacción es:

$$-r_A = 0.0073 \frac{mol}{Lh}$$

Calcule el tiempo en el cual la conversión es de 95%, si la reacción inicia con las siguientes presiones parciales:

$$P_{A0} = 0.5atm, \quad P_{I0} = 1.5atm$$

Solución:

Tenemos que si $-r_A = k$, entonces el orden de la reacción es cero.

$$A \rightarrow R+S$$
$$T = 200^o C = 473K$$
$$P = cte, V = \text{variable}$$
$$t = ?, \quad x_A = 0.95$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A0} = \frac{2-1}{1}(0.25) = 0.25$$
$$y_{A0} = \frac{P_{A0}}{P_{T0}} = \frac{0.5}{2} = 0.25; P_{T0} = P_{A0} + P_{I0} = 0.5atm + 1.5atm = 2atm$$

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = k$$

$$C_A = \frac{C_{A0} - C_{A0}x_A}{1+\varepsilon_A x_A} \Rightarrow dC_A = \frac{dC_{A0} - dC_{A0}x_A}{1+\varepsilon_A x_A}$$

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_{A0}}{1+\varepsilon_A x_A}\frac{dx_A}{dt} = 0.0073$$

separando variables:

$$\rightarrow t = \frac{C_{A0}}{0.0073}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1+\varepsilon_A x_A}$$
$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{0.5atm}{(0.08205)(473)} = 12.80\times 10^{-3} \frac{mol}{L}$$

$$t = \frac{12.80\times 10^{-3}}{0.0073}\int_0^{0.95} \frac{dx_A}{1+0.25x_A} = (1.7648)(0.852373) \Rightarrow \qquad t = \boxed{1.504 \text{ h}}$$

Problema 4

La reacción irreversible en fase líquida $A+B \rightarrow R+S$ se realizó en un reactor intermitente, de donde se obtuvieron los siguientes datos experimentales a 60°C con C_{B0}=9 mol/L:

t (min)	0	46.7	62.9	142.8	423.6	582.4	779.4
C_A (mol/L)	9	8	7.7	6.5	4.2	3.5	2.9

Proponga el modelo cinético que mejor se ajuste a los datos.

Solución:

$$A+B \rightarrow R+S \qquad C_{A0}=C_{B0}=9mol/L$$

$$C_A = C_{A0}(1-x_A) \Rightarrow x_A = 1-\frac{C_A}{C_{A0}}$$

$$C_A = C_{A0}(1-x_A) \qquad C_B = C_{B0}-\frac{b}{a}C_{A0}x_A \Rightarrow C_B = C_{A0}(1-x_A)$$

$$-r_A = kC_A^{nA}C_B^{nB} \qquad \text{si} \quad n_A = n_B = 1 \qquad \Rightarrow -r_A = kC_AC_B$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt}; \quad C_A = C_{A0}-C_{A0}x_A$$

$$dC_A = dC_{A0}-C_{A0}dx_A$$

$$C_{A0}\frac{dx_A}{dt} = kC_{A0}(1-x_A)\left[C_{A0}(1-x_A)\right]$$

$$k = \frac{1}{tC_{A0}}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2} = \frac{1}{9t}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

$$\therefore -r_A = 0.0003\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1} min^{-1}C_AC_B$$

t (min)	C_A (mol/L)	x_A	k
0	9	-------	------
46.7	8	0.1111	0.0003
62.9	7.7	0.1444	0.0003
142.8	6.5	0.2777	0.0003
423.6	4.2	0.5333	0.0003
582.4	3.5	0.6111	0.0003
779.4	2.9	0.6777	0.0003

Problema 5

La reacción en fase líquida $A+B \rightarrow R$ se desarrolla en un reactor intermitente, alimentándose con $C_{A0} = C_{B0} = 1$ mol/L, y resultaron los siguientes datos experimentales a una temperatura de 100°C:

***t* (min)**	0	1	5	10	15	20
C_A (mol/L)	1.0	0.89	0.654	0.526	0.45	0.40

Determinar:

a) El modelo cinético

b) El valor de M (C_{A0}/C_{B0}) que se necesita para obtener una conversión de 0.6 en 15 min considerando que C_{A0}= 1 mol/L

c) Si la Ea = 28 000 cal/mol y M=1, ¿a qué temperatura deberá operar el reactor para obtener una conversión del 60% en 15 minutos?

Solución:

$A+B \rightarrow R$ T = 100 °C = 373K

$C_{A0} = C_{B0} = 1 mol/L$ R.L.= A

$-r_A = kC_A^{nA}C_B^{nB}$ suponemos que $n_A = n_B = 1$

$$C_A = C_{A0}(1-x_A) \Rightarrow x_A = 1-\frac{C_A}{C_{A0}}$$

$$C_B = C_{B0} - \frac{b}{a}C_{A0}x_A \qquad si \quad C_{A0} = C_{B0} \quad y \quad a = b \Rightarrow C_B = C_{A0}\left(1-x_A\right)$$

t	C_A	x_A
0	1.0	0
1	0.89	0.11
5	0.654	0.346
10	0.526	0.474
15	0.45	0.55
20	0.40	0.60

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} \qquad si \quad C_A = C_{A0} - C_{A0}x_A \qquad \Rightarrow dC_A = dC_{A0} - C_{A0}dx_A$$

$$\therefore \quad -r_A = C_{A0}\frac{dx_A}{dt}$$

$$C_{A0}\frac{dx_A}{dt} = k_1 C_{A0}(1-x_A)C_{A0}(1-x_A)$$

$$k_1 = \frac{C_{A0}}{t}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{\left[C_{A0}(1-x_A)\right]^2\left[C_{A0}(1-x_A)\right]} = \frac{C_{A0}}{t}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{C_{A0}{}^3(1-x_A)^3} = \frac{1}{C_{A0}{}^2 t}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{(1-x_A)^3}$$

k_1
0.1236
0.10581
0.09011
0.08148
0.07500

si la $k \downarrow$

$\Rightarrow n \uparrow$

Suponer n_A=2, n_B=1

$$k_1 = \frac{C_{A0}}{t}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{\left[C_{A0}(1-x_A)\right]^2\left[C_{A0}(1-x_A)\right]} = \frac{C_{A0}}{t}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{C_{A0}^3(1-x_A)^3} = \frac{1}{C_{A0}^2 t}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{(1-x_A)^3}$$

k_1
0.13123
0.13380
0.13072
0.13128
0.13125

$$k_1 = 0.1316\left(\frac{\text{mol}}{L}\right)^{-2}\text{min}^{-1}$$

NOTA: n_A=2, n_B=1 resulta igual que n_A=1, n_B=2, puesto que C_{A0}=C_{B0}

$\therefore$ **a)** $-r_A = 0.1316C_A^2C_B$ ó $-r_A = 0.1316C_AC_B^2$ Orden global = 3

b) con $-r_A = kC_A^2C_B$

$$C_A = C_{A0}(1-x_A) \qquad M = \frac{C_{A0}}{C_{B0}} \Rightarrow C_{B0} = \frac{C_{A0}}{M}$$

$$C_B = C_{B0} - \frac{b}{a}C_{A0}x_A = \frac{C_{A0}}{M} - \frac{b}{a}C_{A0}x_A \quad \therefore C_B = C_{A0}\left(\frac{1}{M} - x_A\right)$$

$$C_{A0}\frac{dx_A}{dt} = kC_{A0}^2(1-x_A)^2 C_{A0}\left(\frac{1}{M} - x_A\right)$$

$$tkC_{A0}^2 = \int_0^{xA} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2\left(\frac{1}{M} - x_A\right)}$$

$$(15min)\left(0.1316\frac{L^2}{\text{mol}^2\text{min}}\right)\left(1\frac{\text{mol}}{L}\right)^2 = 1.974 = \int_0^{0.6} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2\left(\frac{1}{M} - x_A\right)}$$

b) $M = \frac{C_{A0}}{C_{B0}} = \boxed{0.85}$

$$M = 1 = \frac{C_{A0}}{C_{B0}}, x_A = 0.6, t = 15, E_A = 28000 \Rightarrow T = ?$$

$$C_{A0} = C_{B0} = 1$$

$$k_2 = \frac{1}{C_{A0}{}^2 t}\int_0^{0.6} \frac{dx_A}{(1-x_A)^3} = \frac{1}{(1)^2 15}\int_0^{0.6} \frac{dx_A}{(1-x_A)^3} = \frac{2.625}{15} = 0.175\frac{L^2}{mol^2 - \text{min}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{-\frac{Ea}{RT_2}}}{Ae^{-\frac{Ea}{RT_1}}} = e^{-\frac{Ea}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]} \Rightarrow \frac{1}{T_2} = \frac{\ln\frac{k_2}{k_1}}{-\frac{Ea}{R}} + \frac{1}{T_1} \qquad R = 1.987\frac{cal}{molK}$$

$$T_2 = \frac{1}{\frac{\ln\frac{k_2}{k_1}}{-\frac{Ea}{R}} + \frac{1}{T_1}} = \frac{1}{\frac{\ln\frac{0.175}{0.1316}}{-\frac{28000}{1.987}} + \frac{1}{373}}$$

c) $\boxed{T_2 = 375\text{ K} = 102°\text{C}}$

Problema 6

La reacción en fase gaseosa $A+B \rightarrow 2R+S$ se efectúa a 150°C y a 1.5 atm de presión en un reactor a volumen constante, cuyos datos, que se presentan en la tabla, se obtienen cuando se alimenta al reactor con una mezcla gaseosa que contiene 40% mol de A y 60% mol de B:

t(s)	75	160	270	400	500
C_A(mol/L)	1.552×10^{-2}	1.383×10^{-2}	1.206×10^{-2}	1.083×10^{-2}	0.931×10^{-2}

Encuentre la ecuación cinética que ajuste a los datos experimentales.

Si la alimentación se cambia por una mezcla que contiene 40% mol de A, 40% mol de B y 20% mol de inertes, ¿en cuánto tiempo se alcanza una conversión del 50% de A?

Si esta reacción se lleva a cabo en un reactor a volumen variable en donde la alimentación es una mezcla gaseosa equimolar (50% mol de A y 50% mol de B) a la misma presión y temperatura, ¿en cuánto tiempo se alcanza el 50% de conversión de A?

Solución:

a) Volumen constante

$$C_A = C_{A0}(1-x_A)$$

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{P_{T0}y_{A0}}{RT} = \frac{1.5\text{atm}\times 0.4}{\left(0.08205\frac{\text{Latm}}{\text{mol}K}\right)(150+273)K} = 0.0173\frac{\text{mol}}{L}$$

$$\therefore\ x_A = 1-\frac{C_A}{C_{A0}}$$

Entonces, se obtiene lo siguiente:

t(s)	$C_A \times 10^{-2}$ (mol/L)	x_A
75	1.552	0.104
160	1.383	0.2
270	1.206	0.305
400	1.038	0.40
500	0.931	0.462

De acuerdo con la reacción, el modelo de velocidad propuesto es:

$$-r_A = kC_A^{nA}C_B^{nB}$$

Si n_A=1; n_B=1, entonces:

$$C_A = C_{A0}(1-x_A) \quad \text{y} \quad C_B = C_{B0} - \frac{b}{a}C_{A0}x_A$$

$$\frac{y_{B0}}{y_{A0}} = \frac{0.6}{0.4} = M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = \frac{3}{2}$$

Por lo tanto:

$$C_{B0}=\frac{3}{2}C_{A0} \qquad \therefore C_B=C_{A0}\left(\frac{3}{2}-\frac{b}{a}x_A\right)$$

De la ecuación de velocidad de reacción:

$$-r_A=kC_{A0}(1-x_A)C_{A0}\left(\frac{3}{2}-\frac{b}{a}x_A\right) \qquad \frac{b}{a}=\frac{1}{1}$$

$$C_{A0}\frac{dx_A}{dt}=kC_{A0}(1-x_A)C_{A0}\left(\frac{3}{2}-x_A\right)$$

$$\therefore k_1=\frac{1}{C_{A0}\,t}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{(1-x_A)\left(\frac{3}{2}-x_A\right)}$$

Entonces:

t(s)	$C_A\times10^{-2}$ (mol/L)	x_A	k
75	1.552	0.104	0.058
160	1.383	0.2	0.057
270	1.206	0.305	0.057
400	1.038	0.40	0.057
500	0.931	0.462	0.057

Por lo tanto, la suposición n_A=1; n_B=1 es correcta, y k=0.057 L/mol-s, así que:

a) $-r_A=0.057(L/\text{mol}-s)C_AC_B$

b) $y_{A0}=0.4$

$y_{B0}=0.4$

$y_{I0}=0.2$

t = ? a x_A=0.5

$-r_A=0.057(L/\text{mol}-s)C_AC_B$

Cuando se encuentra el tiempo:

$$t=\frac{1}{C_{A0}\,k}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{(1-x_A)\,(M-x_A)}$$

$$M=\frac{0.4}{0.4}=1$$

$$t=\frac{1}{C_{A0}\,k}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

$$t=\frac{1}{0.057L/\text{mol-s}\;(0.0173\text{mol}/L)}\int_0^{0.5}\frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

b) t = 1014 s

c) $y_{A0} = 0.5$

$y_{B0} = 0.5$

t = ? a x_A=0.5

V = variable

$$C_A = \frac{C_{A0}(1-x_A)}{1+\varepsilon_A x_A} \qquad C_B = \frac{C_{A0}(M-x_A)}{1+\varepsilon_A x_A}$$

Se sustituye en la ecuación de velocidad:

$$-r_A = \frac{kC_{A0}{}^2(1-x_A)(M-x_A)}{(1+\varepsilon_A x_A)^2}$$

De la derivada:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad si \quad C_A = \frac{C_{A0} - C_{A0}x_A}{(1+\varepsilon_A x_A)}$$

$$dC_A = \frac{dC_{A0} - C_{A0}dx_A}{1+\varepsilon_A x_A} \Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_{A0}}{1+\varepsilon_A x_A}\frac{dx_A}{dt}$$

$$\therefore \frac{C_{A0}}{1+\varepsilon_A x_A}\frac{dx_A}{dt} = \frac{kC_{A0}{}^2(1-x_A)(M-x_A)}{(1+\varepsilon_A x_A)^2} \Rightarrow con \quad M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = 1$$

$$t = \frac{1}{C_{A0}\,k}\int_0^{xA} \frac{(1+\varepsilon_A x_A)dx_A}{(1-x_A)^2}$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A0} = \frac{3-2}{1}(0.5) = 0.5$$

$$C_{A0} = \frac{(1.5\text{atm})(0.5)}{(0.08205 Latm/\text{mol}K)(150+273)K} = 0.0216\frac{\text{mol}}{L}$$

Con el tiempo:

$$t = \frac{1}{(0.0216\text{mol}/L)(0.057 L/\text{mol}-s)}\int_0^{xA=0.5} \frac{(1+0.5x_A)dx_A}{(1-x_A)^2}$$

c) t = 936 s

Problema 7

La reacción irreversible en fase líquida $A+B \rightarrow R+S$ se llevó a cabo en un reactor intermitente, que arrojó los siguientes datos experimentales a 35°C con C_{A0}=1 mol/L y C_{B0}=2 mol/L:

t (min)	1.18	2.88	5.6	11
x_A	0.2	0.4	0.6	0.8

a) Proponga un modelo cinético que se ajuste a los datos.

b) Calcule la conversión del reactivo limitante a los 11 minutos, cuando se alimenta a la misma temperatura C_{A0}=2 mol/L y C_{B0}= 1 mol/L.

Solución:

Volumen constante (por ser fase líquida)

$A+B \rightarrow R+S$

T= 35°C

C_{A0}=1 mol/L

C_{B0}=2 mol/L Reactivo limitante "*A*"

t (min)	x_A	$k(n_A=n_B=1)$
1.18	0.2	0.0998
2.88	0.4	0.0998
5.6	0.6	0.0994
11	0.8	0.0998

$$-r_A = kC_A^{nA}C_B^{nB}$$

$$si \quad n_A = n_B = 1 \Rightarrow \quad -r_A = kC_A^{nA}C_B^{nB}$$

$$C_A = C_{A0}(1-x_A)$$

$$C_B = C_{B0} - \frac{b}{a}C_{A0}x_A$$

$$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = 2 \rightarrow C_{B0} = 2C_{A0}$$

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = C_{A0}\frac{dx_A}{dt}$$

$$C_{A0}\frac{dx_A}{dt} = kC_{A0}^2(1-x_A)(2-x_A)$$

$$k_1 = \frac{1}{C_{A0}t}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{(1-x_A)(2-x_A)}$$

a) $$-r_A = 0.0998C_AC_B \quad [=]\frac{\text{mol}}{L-\text{min}}$$

Ahora el reactivo limitante es "*B*":

como $\frac{1}{b}(-r_B) = \frac{1}{a}(-r_A) \quad y \quad a=b \Rightarrow (-r_A) = (-r_B)$

$$C_B = C_{B0}(1-x_B) \quad \text{y} \quad C_A = C_{A0} - \frac{a}{b}C_{B0}x_B; \quad M = \frac{C_{A0}}{C_{B0}} \Rightarrow C_{A0} = MC_{B0} = 2C_{B0}$$

$$k_1 = \frac{C_{B0}}{t}\int_0^{xB}\frac{dx_B}{C_{B0}(1-x_B)(2C_{B0}-C_{B0}x_B)} = \frac{1}{C_{B0}t}\int_0^{xB}\frac{dx_B}{(1-x_B)(2-x_B)}$$

$$0.0998 = \frac{1}{11}\int_0^{xB}\frac{dx_B}{(1-x_B)(2-x_B)}$$

b) $x_B = \boxed{0.7998}$

Problema 8

La reacción reversible en fase líquida $2A \leftrightarrow R+S$ se realizó isotérmicamente a 45ºC en un reactor intermitente. Si la reacción es elemental, calcule los valores de las constantes de velocidad (k_1 y k_2) cuando se alcanza una conversión de 30% en 20 minutos con C_{A0}=0.3 mol/L, C_{R0}=C_{S0}=0, y la constante de equilibrio si ha sido reportada de 3.61 a 45ºC.

Solución:

Volumen constante (por ser en fase líquida).

$2A \leftrightarrow R+S$

$$x_A = 0.3$$

$$t = 20\text{min}$$

$$k_1 \; y \; k_2 = ?$$

$$C_{A0} = 0.3\text{mol}/L; \quad C_{R0} = C_{S0} = 0$$

$$keq = 3.61$$

$$k_{eq} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow k_2 = \frac{k_1}{k_{eq}}; \qquad -r_A = k_1C_A - k_2C_RC_S$$

por ser elemental $\quad n_A = 2, n_R = 1 \; y \; n_S = 1$

$$\Rightarrow -r_A = k_1C_A^2 - k_2C_RC_S$$

donde:

$$C_A = C_{A0}(1-x_A) \Rightarrow C_A = C_{A0} - C_{A0}x_A \therefore dC_A = -C_{A0}dx_A$$

$$C_R = C_{R0} + \frac{r}{a}C_{A0}x_A = \frac{1}{2}C_{A0}x_A \qquad -r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{(-C_{A0}dx_A)}{dt}$$

$$C_S = C_{S0} + \frac{s}{a}C_{A0}x_A = \frac{1}{2}C_{A0}x_A \qquad -r_A = C_{A0}\frac{dx_A}{dt}$$

$$C_{A0}\frac{dx_A}{dt} = k_1C_{A0}^2(1-x_A)^2 - k_2\frac{1}{4}C_{A0}^2x_A^2$$

$$C_{A0}\frac{dx_A}{dt}=k_1C_{A0}^2\left[(1-x_A)^2-\frac{x_A^2}{4keq}\right]\Rightarrow k_1=\frac{1}{tC_{A0}}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{\left[(1-x_A)^2-\frac{x_A^2}{4keq}\right]}$$

$$k_1=\frac{1}{20\times 0.3}\int_0^{0.3}\frac{dx_A}{\left[(1-x_A)^2-\frac{x_A^2}{14.44}\right]}.=(0.1666)(0.430403)$$

a) $k_1=0.071734\frac{L}{\text{mol-min}}$

$$k_2=\frac{k1}{keq}=\frac{0.071734}{3.61}\qquad k_2=0.01987\frac{L}{\text{mol-min}}$$

Problema 9

Para la reacción en fase líquida $A\leftrightarrow 2R$ a 50ºC se sigue un modelo cinético de la forma:

$$-r_A=k_1C_A-k_2C_R^2$$

Al suministrar A y R de forma que C_{A0}=C_{R0}=1 mol/L, se encontró que a los 6 minutos la concentración de A es de 0.75 mol/L y, de acuerdo con la termodinámica, la constante de equilibrio es de 5.25 mol/L.

a) ¿Cuáles son los valores de k_1 y k_2?

b) Para una alimentación de A puro de 1 mol/L, ¿en cuánto tiempo se tendrá el 50% de la conversión de equilibrio?

Solución:

a) $A\leftrightarrow 2R$, fase líquida = volumen constante, T=50ºC.

$$-r_A=k_1C_A-k_2C_R^2$$

$$C_{A0}=C_{R0}=1\ \text{mol}/L$$
$$t=6\text{min}$$
$$keq=5.25\ \text{mol}/L$$

Con $C_A=0.75\text{mol}/L\ \Rightarrow\ \frac{k_1}{k_2}=keq\Rightarrow k_2=\frac{k_1}{keq}$

$$C_A=C_{A0}(1-x_A)$$

$$C_R=C_{R0}+\frac{r}{a}C_{A0}x_A\Rightarrow C_R=C_{A0}(1+2x_A)$$

$$C_{A0}\frac{dx_A}{dt}=k_1C_{A0}(1-x_A)-k_2C_{A0}^2(1+2x_A)^2$$

$$C_{A0}\frac{dx_A}{dt}=k_1C_{A0}\left[(1-x_A)-\frac{C_{A0}(1+2x_A)^2}{keq}\right]$$

$$k_1=\frac{1}{t}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{\left[(1-x_A)\;-\frac{C_{A0}(1+2x_A)^2}{keq}\right]}\qquad x_A=1-\frac{C_A}{C_{A0}}=1-\frac{0.75}{1}=0.25$$

$$k_1=\frac{1}{6}\int_0^{0.25}\frac{dx_A}{\left[(1-x_A)\;-\frac{C_{A0}(1+2x_A)^2}{5.25}\right]}=\frac{1}{6}(0.4662)$$

a) $k_1=7.77x10^{-2}\,min^{-1}$

$$k_2=\frac{k_1}{keq}=\frac{7.77\times10^{-2}\,L/\text{min}}{5.25\text{mol}/L}\qquad k_2=1.480x10^{-2}\frac{L}{\text{mol}-\text{min}}$$

b) C_{A0}=1 mol/L, C_{R0}=0

t=?, $x_A=0.5x_{Ae}$

En el equilibrio:

$$-r_{Aeq}=k_1C_{Aeq}-k_2C_{Req}^2=0\Rightarrow keq=\frac{k_1}{k_2}=\frac{C_{Req}^2}{C_{Aeq}}$$

$$C_A=C_{A0}(1-x_A)$$

$$C_R=C_{R0}+\frac{r}{a}C_{A0}x_A\Rightarrow C_R=2C_{A0}x_A$$

$$keq=\frac{4C_{A0}^2x_{Ae}^2}{C_{A0}(1-x_{Ae})}=\frac{4(1)x_{Ae}^2}{(1-x_{Ae})}=\frac{4x_{Ae}^2}{1-x_{Ae}}=5.25$$

$$x_{Ae}=0.664$$

$$x_A=0.5(0.664)=0.332$$

$$t=\frac{1}{k_1}\int_0^{xA}\frac{dx_A}{\left[(1-x_A)\;-\frac{4C_{A0}x_A^2}{keq}\right]}\qquad t=\frac{1}{7.77x10^{-2}}\int_0^{0.332}\frac{dx_A}{\left[(1-x_A)\;-\frac{4C_{A0}x_A^2}{5.25}\right]}=12.87(0.4216)$$

t = 5.427 min $\Rightarrow b$

Problema 10

Los compuestos A y R son isómeros que pueden intercambiarse ($A \leftrightarrow R$). En una reacción que comenzó con una solución de A puro, se encontraron los siguientes resultados a 25°C:

Tiempo (min)	C_A (mol/dm^3)
0	0.10
1.5	0.080
3.0	0.065
50	0.050
8.0	0.037
11.0	0.029
∞	0.018

a) Encuentre la mejor expresión cinética que represente los datos.

b) ¿En cuánto tiempo se tendrá un grado de conversión de 75% a 25°C?

Solución:

Volumen constante (por ser una solución en fase líquida)

Suponiendo $n_{A0} = n_{B0} = 1$ $\quad -r_A = k_1 C_A^{nA} - k_2 C_R^{nR} \Rightarrow -r_A = k_1 C_A - k_2 C_R$

$C_{A0} = 0.1 \text{mol/L}$; $C_{R0} = 0 \text{ mol/L}$;

En el equilibrio:

$$C_{Ae} = 0.018 \text{mol/L}$$

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A); \quad C_R = C_{R0} + \frac{r}{a} C_{A0} x_A \qquad M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}} \Rightarrow C_R = C_{A0}\left(M + \frac{r}{a} x_A\right)$$

Obteniendo x_A :

$$x_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$$

$$x_{Ae} = 1 - \frac{0.018}{0.1} = 0.82$$

Y para obtener k_1:

$$M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}} = 0 \qquad \frac{r}{a} = \frac{1}{1} = 1$$

En el equilibrio: $-r_{Ae} = k_1 C_{Ae} - k_2 C_{Re} = 0$

$$\Rightarrow keq = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = \frac{\cancel{C}_{A0}\left(M + \frac{r}{a}x_{Ae}\right)}{\cancel{C}_{A0}(1 - x_{Ae})} \qquad k_2 = \frac{k_1}{keq}$$

$$keq = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\left(M + \frac{r}{a}x_A\right)}{(1 - x_{Ae})} = \frac{0.82}{1 - 0.82} = 4.555$$

Obteniendo k:

$$k_1 = \frac{1}{t}\int_0^{x_A} \frac{dx}{(1 - x_A) - \left(\frac{x_A}{keq}\right)}$$

Así entonces, para obtener la $k_{1:}$

$$k_1 = \frac{1}{1.5}\int_0^{0.2} \frac{dx}{(1 - x_A) - \left(\frac{x_A}{4.555}\right)} = 0.153 min^{-1}$$

Y por analogía se consiguen los demás valores:

t(min)	C_A(mol/L)	x_A	$k_1(n_A = n_R = 1)$
0	0.1	0	-----
1.5	0.08	0.20	0.153
3.0	0.065	0.35	0.152
5.0	0.05	0.50	0.154
8.0	0.067	0.63	0.150
11.0	0.029	0.71	0.150
∞	0.018	0.82	0.00

$$kprom = 0.152 \text{min}^{-1}$$

$$keq = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow k_2 = \frac{k_1}{keq} = \frac{0.152}{4.555} = 0.0334 \text{min}^{-1}$$

Entonces, la ecuación de velocidad de reacción resulta:

a) $$-r_A = 0.152C_A - 0.0334C_R \left(\frac{\text{mol}}{L-\text{min}}\right)$$

Para determinar el tiempo para una conversión del 75%:

$$t = \frac{1}{k_1}\int_0^{xA} \frac{dx}{(1-x_A)-\left(\frac{x_A}{keq}\right)}$$

$$t = \frac{1}{0.152}\int_0^{0.75} \frac{dx}{(1-x_A)-\left(\frac{x_A}{4.555}\right)}$$

b) $$t = 13.27\text{min}$$

Problema 11

De la reacción en fase líquida $A \Leftrightarrow 2R$ a 25ºC se obtuvieron los siguientes datos experimentales, partiendo de A puro con C_{A0}= 0.05 mol/L:

t (s)	150	300	450	600	750	∞
C_R(mol/L)	0.028	0.046	0.058	0.066	0.072	0.082

a) Determine el modelo cinético para esta reacción.

b) Si se alimentan cantidades iguales de A y R al reactor (C_{A0}=C_{R0}), ¿en cuánto tiempo se tendrá una conversión del 70%?

Solución:

Fase líquida $\Rightarrow$ Volumen constante

Modelo cinético

$$-rA = k_1C_A^{n1} - k_2C_R^{n2} = k_1C_A^{nA} - k_2C_R^{nR}$$

$a = 1;\ r = 2$

C_{A0}=0.05mol/L

Si se considera que $n_A=n_R=1$

$$\Rightarrow -rA = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$C_A = C_{A0}(1-x_A)$$

$$C_R = C_{R0} + \frac{r}{a} C_{A0} x_A$$

$$M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}}; \; C_{R0} = C_{A0} M$$

Se encuentra así C_R:

$$C_R = C_{A0} M + \frac{r}{a} C_{A0} x_A$$

$$C_R = C_{A0}\left(M + \frac{r}{a} x_A\right) \qquad C_{R0} = 0 \quad \Rightarrow M = 0 \qquad C_R = 2C_{A0} x_A$$

$$C_R = 0.05(2x_A) \Rightarrow x_A = \frac{C_R}{2(0.05)}$$

$$x_A = 0.028/0.1 = 0.28$$

Se calcula k_1:

$$-r_A = k_1 C_{A0}(1-x_A) - k_2\left(C_{R0} + \frac{r}{a} C_{A0} x_A\right)$$

$$si \quad keq = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow k_2 = \frac{k_1}{keq} \qquad \therefore -r_A = k_1 C_{A0}((1-x_A)) - \frac{k_1}{keq}\left(C_{R0} + \frac{r}{a} C_{A0} x_A\right)$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} \qquad si \quad C_A = C_{A0} - C_{A0} x_A \Rightarrow dC_A = dC_{A0} - C_{A0} dx_A$$

$$\therefore C_{A0} \frac{dx_A}{dt} = k_1 C_{A0}\left[(1-x_A) - \left(M + \frac{r}{a} x_A\right)/keq\right]$$

$$\int_0^{xA} \frac{dx_A}{[1-x_A] - \left[\frac{M + \frac{r}{a} x_A}{keq}\right]} = k_1 \int_0^t dt$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \int_0^{xA} \frac{dx_A}{[1-x_A] - \left[\frac{M + \frac{r}{a} x_A}{keq}\right]}$$

Para encontrar la *keq* en el equilibrio:

$$-r_{Ae} = k_1 C_{Ae}^{nA} - k_2 C_{Re}^{nR} = 0 \qquad k_1 C_{Ae}^{nA} = k_2 C_{Re}^{nR}$$

$$keq = \frac{k_1}{k_2}$$

$$keq = \frac{C_{Re}^{nR}}{C_{Ae}^{nA}} = \frac{C_{A0}\left(M + \frac{r}{a} x_{Ae}\right)}{C_{A0}\left(1 - x_{Ae}\right)}$$

$$keq = \frac{M + \frac{r}{a} x_{Ae}}{\left(1 - x_{Ae}\right)}$$

$$x_{Ae} = 0.82$$

$$keq = 2(0.82)/(1-0.82) = 9.1111$$

$$t = (150s)\left(\frac{1\text{min}}{60s}\right) = 2.5\text{min}$$

$$k_1 = \frac{1}{2.5}\int_0^{0.28} \frac{dx_A}{[1-x_A] - \left[\frac{2x_A}{9.1111}\right]}$$

$k_1 = 0.1370 \text{ min}^{-1}$

t (min)	x_A	k_1 $n_A = n_n = 1$ min^{-1}
2.5	0.28	0.1370
5	0.46	0.1350
7.5	0.58	0.1343
10	0.66	0.1340
12.5	0.72	0.1380
∞	0.82	0.1380

$k_1 prom = 0.1360 \text{ min}^{-1}$

$$keq = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow k_2 = \frac{k_1}{keq}$$

$$k_2 = 0.1360\text{min}^{-1} / 9.1111$$

$$k_2 = 0.01493\text{min}^{-1}$$

Se determina la expresión cinética:

a) $-r_A = 0.1360\text{min}^{-1}\, C_A - 0.01493\text{min}^{-1} C_R$

$C_{A0} = C_{R0} = 0.5$; $M = 1$; $X_A = 0.7$; $t_{@xA=0.7} = ?$

utilizando el modelo encontrado $-r_A = k_1 C_A - k_2 C_R$

$$\Rightarrow C_{A0}\frac{dx_A}{dt} = k_1 C_{A0}(1-x_A) - k_2\left[C_{R0} + \frac{r}{a}C_{A0}x_A\right]$$

$$\not{C}_{A0}\frac{dx_A}{dt} = k_1 \not{C}_{A0}(1-x_A) - k_2\left[\not{C}_{A0}(1+2x_A)\right]$$

$$t = \int_0^{x_A}\frac{dx_A}{k_1(1-x_A)-k_2(1+2x_A)} = \int_0^{0.7}\frac{dx_A}{0.1360(1-x_A)-0.01493(1+2x_A)}$$

t = 19.3 min $\Rightarrow$ b)

Problema 12

La reacción reversible de isomerización del reactivo A se lleva a cabo en la fase gas a temperatura constante, con los siguientes datos experimentales:

t (min)	10	20	30	40	50	60	∞
C_R(mol/L)	0.643	0.931	1.126	1.243	1.328	1.379	1.48

Encuentre el modelo cinético si la alimentación inicial de A es de 1.6 mol/L y la del producto R de 0.2 mol/L.

Solución:

Fase gas $\Delta n = 0 \Rightarrow \varepsilon_A = 0$ $\therefore$ Volumen constante

$A \Leftrightarrow R$

t (min)	C_R(mol/L)	x_A	k_1
10	0.643	0.2768	0.035
20	0.931	0.4568	0.035
30	1.126	0.5787	0.035
40	1.243	0.6518	0.035
50	1.328	0.705	0.035
60	1.379	0.7368	0.035
∞	1.48	0.8 → x_{Ae}	0.035

$$M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}} \Rightarrow C_{R0} = MC_{A0}$$

$$C_R = C_{R0} + \frac{r}{a} C_{A0} x_A = MC_{A0} + C_{A0} x_A$$

$$x_A = \frac{C_R - C_{R0}}{C_{A0}}$$

Si suponemos $n_A = n_R = 1 \quad -r_A = k_1 C_A^{nA} - k_2 C_R^{nR}$

En el equilibrio: $-r_{Ae} = k_1 C_{Ae}^{nA} - k_2 C_{Re}^{nR} = 0 \qquad \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}}$

$$C_{Re} = C_{R0} + \frac{r}{a} C_{A0} x_{Ae} \qquad C_{Ae} = C_{A0}(1 - x_{Ae})$$

$$keq = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{R0} + C_{A0} x_{Ae}}{C_{A0}(1 - x_{Ae})} \qquad keq = \frac{0.2 + 1.6(0.8)}{1.6(1 - 0.8)} = \frac{1.48}{0.32} \qquad keq = 4.625$$

$$keq = \frac{k_1}{k_2} \qquad M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}} \qquad M = 0.125$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt}; \qquad C_A = C_{A0} - C_{A0} x_A \Rightarrow dC_A = dC_{A0} - C_{A0} dx_A \qquad \therefore -r_A = C_{A0} \frac{dx_A}{dt}$$

$$C_{A0} \frac{dx_A}{dt} = k_1 C_{A0}(1 - x_A) - k_2 C_{A0}(M + x_A) = k_1 C_{A0} \left[(1 - x_A) - \frac{(M + x_A)}{keq} \right]$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \int_0^{xA} \frac{dx_A}{[1 - x_A] - \left(\frac{0.125 + x_A}{4.625} \right)}$$

$$k_1 = 0.035 \min^{-1}$$

$$k_2 = \frac{k_1}{keq} = \frac{0.035}{4.625} = 0.0075 \min^{-1}$$

$$\boxed{-r_A = 0.035 C_A - 0.0075 C_R}$$

Problema 13

Al efectuar la reacción $A \leftrightarrow 2R$ en fase gas y en forma reversible a 300ºC, se encontró que k_1=0.0134 min^{-1} y k_2= 0.5 (L –min)/ mol.

Si un reactor intermitente de volumen variable se alimenta con una mezcla a 300ºC y 2 atm de presión, que contiene 60% mol de A, 5% mol de R y 35% mol de un gas inerte, calcule el tiempo en el cual se tendrá un 80% del valor de la conversión del equilibrio.

Solución:

Volumen variable

k_1=0.0134 min^{-1} (Orden 1)

k_2= 0.5 (L–min)/ mol. (Orden 2)

n_A=1 y n_R=2

T=300ºC; P_{T0}=2 atm

$y_{A0} = 0.6; \quad y_{R0} = 0.05; \quad y_{I0} = 0.35$

$$-r_A = k_1 C_A - k_2 C_R^2 \qquad -r_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

$$C_A = \frac{C_{A0} - C_{A0}x_A}{1+\varepsilon_A x_A} \qquad C_R = \frac{C_{R0} + \frac{r}{a}C_{A0}x_A}{1+\varepsilon_A x_A}$$

$$dC_A = \frac{dC_{A0} - C_{A0}dx_A}{1+\varepsilon_A x_A} \qquad -r_A = \frac{C_{A0}}{1+\varepsilon_A x_A}\frac{dx_A}{dt}$$

$$M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}} \Rightarrow C_{R0} = MC_{A0} \Rightarrow C_R = \frac{C_{A0}\left(M + 2x_A\right)}{1+\varepsilon_A x_A}$$

$$\frac{k_1 C_{A0}}{1+\varepsilon_A x_A}\int_0^t dt = \int_0^{xA} \frac{dx_A}{\left[\frac{C_{A0}\left(1-x_A\right)}{1+\varepsilon_A x_A}\right] - \left[\frac{\left(C_{R0} + 2C_{A0}x_A\right)^2}{keq\left(1+\varepsilon_A x_A\right)^2}\right]}$$

$$k_1 = \frac{C_{A0}}{t(1+\varepsilon_A x_A)}\int_0^{xA} \frac{dx_A}{\left[\frac{C_{A0}(1-x_A)}{1+\varepsilon_A x_A}\right] - \left[\frac{(C_{R0} + 2C_{A0}x_A)^2}{keq(1+\varepsilon_A x_A)^2}\right]} = \frac{C_{A0}}{t(1+\varepsilon_A x_A)}\int_0^{xA} \frac{(1+\varepsilon_A x_A)dx_A}{C_{A0}\left[(1-x_A) - \frac{C_{A0}(M+2x_A)^2}{keq(1+\varepsilon_A x_A)}\right]}$$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0}P_{T0}}{RT} = \frac{0.6(2)}{0.08205(300+273)} = 0.02552 mol / L$$

$$C_{R0} = \frac{y_{R0}P_{T0}}{RT} = \frac{0.05(2)}{0.08205(300+273)} = 0.00213 mol/L$$

$$M = \frac{y_{R0}}{y_{A0}} = \frac{0.05}{0.6} = \frac{5}{60}$$

$$keq = \frac{C_{Re}^2}{C_{Ae}} = \frac{\dfrac{\left(C_{R0}+2C_{A0}x_{Ae}\right)^2}{\left(1+\varepsilon_A x_{Ae}\right)^2}}{\dfrac{\left(C_{A0}\left(1-x_{Ae}\right)\right)}{\left(1+\varepsilon_A x_{Ae}\right)}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0.0134}{0.5} = 0.0268 = \frac{C_{A0}^2\left(M+2x_{Ae}\right)^2}{C_{A0}\left(1-x_{Ae}\right)\left(1+\varepsilon_A x_{Ae}\right)}$$

$$\therefore \varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A0} = \frac{2-1}{1}(0.6) = 0.6$$

$$keq = \frac{C_{A0}\left(M+2x_{Ae}\right)^2}{\left(1-x_{Ae}\right)\left(1+\varepsilon_A x_{Ae}\right)}$$

$$0.0268 = \frac{C_{Re}^2}{C_{Ae}} = \frac{0.02552\left(\dfrac{5}{60}+2x_{Ae}\right)^2}{\left(1-x_{Ae}\right)\left(1+0.6x_{Ae}\right)}$$

$$x_{Ae} = 0.4$$

$$x_{Ae} = 0.8(0.4) = 0.32$$

$$t = \frac{1}{k_1}\int_0^{xA} \frac{dx_A}{\left(1-x_A\right) - \dfrac{C_{A0}\left(M-2x_A\right)^2}{keq\left(1+\varepsilon_A x_A\right)}} = \frac{1}{0.0134}\int_0^{0.32} \frac{dx_A}{\left(1-x_A\right) - \dfrac{0.02552\left(\dfrac{5}{60}+2x_A\right)^2}{0.0268\left(1+0.6x_A\right)}}$$

$t = 40.2619$ min

Problemas propuestos

Problema 1

La reacción irreversible en fase gaseosa $A+B \rightarrow R+S$ se lleva a cabo isotérmicamente a 100ºC en un reactor a volumen variable y a presión constante, cuya cinética es:

$$-r_A = 5(\text{mol}/\text{L})^{-1}\,\text{min}^{-1} C_A C_B$$

Calcule el tiempo en el cual la conversión es de 70%, si se inicia la reacción con las siguientes presiones parciales:

$$P_{A0} = P_{B0} = 1 \text{ atm}; \quad P_{inertes} = 0.5 \text{ atm}$$

t = 14.284 h

Problema 2

En un reactor intermitente se efectúa la reacción en fase líquida $2A+B \rightarrow R+S$; la alimentación al reactor fue C_{A0}=1 mol/L y C_{B0}= 2 mol/L, y los resultados que se reportan son:

Temperatura del reactor 100ºC

***t* (s)**	10	60	120	180	240
C_R (mol/L)	0.056	0.244	0.361	0.422	0.455

Con el modelo cinético encontrado en los datos anteriores:

Determine ¿cuál cantidad de C_{B0} se necesita alimentar al reactor si C_{A0} es de 1 mol/L, para que después de 1000 s. de reacción se llegue al 80% de conversión?

C_{B0}= 0.56 mol/L

Problema 3

Determine el tiempo necesario para lograr el 80% de conversión del reactivo A en un reactor intermitente (V=constante), a partir de la siguiente información:

$A+B \rightarrow 2R$, $-r_A$= $0.05C_AC_B$, con unidades de $(\text{mol/L})^{-1}\text{min}^{-1}$.

$$C_{A0} = 1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\ ; \quad C_{B0} = 2\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

t = 21.9722 min

Problema 4

a) Establezca la cinética de una reacción química de naturaleza irreversible con dos reactantes, considerando los datos de la tabla siguiente, obtenidos a volumen constante y a 100ºC:

$$2A + B \rightarrow C$$

con las concentraciones iniciales de los reactantes C_{A0}= 3 mol/L y C_{B0}= 4 mol/L.

t (min)	C_A (mol/L)
0	3
1.601	2.25
2.526	1.95
4.005	1.59
4.743	1.44
9.191	0.9

Se reporta que la energía de activación de la reacción es de 14500 cal/mol.

b) A 120ºC, ¿cuál será el tiempo necesario para alcanzar el 47% de conversión del reactivo limitante?

$-r_A = 0.012 C_A C_B^2 \Rightarrow$ a)

t = 1.5137 min $\Rightarrow$ b)

Problema 5

Se efectúa una corrida experimental a 25ºC de la reacción en fase líquida

$A + 2B \rightarrow 2R$, en donde se encuentra, que cuando se alimenta a un reactor hermético una C_{B0}= 3mol/L, se tienen los siguientes datos:

t (min)	0	2.67	6.92	13.08	28.24	47.00
C_A (mol/L)	1	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1

Encuentre la expresión cinética que mejor represente los datos experimentales a 25°C.

$-r_A = kC_A C_B = \quad 0.029896 C_A C_B$

Problema 6

Para la reacción en fase líquida $2A \rightarrow R+S$, se obtuvieron los siguientes datos:

Encuentre la concentración de "R" a los 10 minutos de iniciada la reacción si se parte de C_{A0}=0.2 mol/L a 100°C.

T (°C)	$k\ \dfrac{L}{\text{mol -min}}$
200	12.69
500	300.0

C_R= 0.074 mol/L

Problema 7

Los siguientes datos corresponden a la hidrólisis del acetato de metilo a 25°C, en la que fueron utilizadas concentraciones iniciales de acetato y NaOH iguales:

En fase líquida:

NaOH×10^3(mol/L)	10	7.4	6.34	5.5	4.64	3.63	2.88	2.54
t (min)	0	3	5	7	10	15	21	25

a) Determine el orden global de la reacción y calcule la constante de velocidad.

b) Si la energía de activación es de 12.3 Kcal/mol, calcule el tiempo de vida media a 40°C.

c) Si se emplea una concentración de acetato al doble que la de NaOH, establezca el tiempo que tarda en alcanzarse el 95% de conversión a 50°C.

d) Calcule la velocidad inicial a 40°C usando las mismas concentraciones iniciales del inciso c).

$$k = 11.6739\left(\frac{\text{mol}}{L}\right)^{-1} \text{min}^{-1}(25^{o}\text{C}) \Rightarrow \text{orden global} = 2 \ \Rightarrow \text{a)}$$

$$t_{1/2} = 3.1655 \text{ min} \Rightarrow \text{ b)}$$

$$t = 4.0351 \text{min} \Rightarrow \text{c)}$$

$$-r_A = 0.006318 \frac{\text{mol}}{\text{L}-\text{min}} \Rightarrow \text{d)}$$

Problema 8

La descomposición de la fosfina en fase gaseosa es representada por la reacción:

$$4PH_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

la cual es irreversible; su constante de velocidad es función de la temperatura según la expresión:

$$log\,k = -18963/T + 2log\,T + 12.13$$

Donde T (=) K y k(=) s^{-1}.

¿Cuál es la temperatura a que debe funcionar un reactor intermitente a presión constante de 1 atmósfera para que el volumen de reacción aumente 50% en 10 min, si se tiene inicialmente una mezcla de reacción que consiste en 80% mol de fosfina y 20% mol de inertes?

T = 921.23 K = 648.116 °C

Problema 9

La reacción irreversible en fase líquida $A + B \rightarrow R$, se lleva a cabo en un reactor intermitente, de la que resultan los siguientes datos experimentales a 90°C con C_{B0}= 23 mol/L:

t (s)	0	12.6	41.7	58.6	126.9	200.9
C_A(mol/L)	1.2	1.1	0.9	0.8	0.5	0.3

Proponga el modelo que mejor se ajuste a los datos.

$$-r_A = 3.03x10^{-4}\left(\frac{\text{mol}}{L}\right)^{-1} s^{-1} C_A C_B$$

Problema 10

La reacción irreversible en fase gaseosa $2A + B \rightarrow R + S$ tiene lugar en un reactor hermético operado isotérmicamente a 727 °C, con k= 0.1 L/mol-s.

Calcule el tiempo necesario para alcanzar el 75% de conversión del reactivo limitante, así como la presión total alcanzada en ese tiempo.

C_{A0}= 0.05 mol/L ; C_{B0}= 0.05 mol/L

P_T= 6.666 atm

$t = 366.5163s$

Problema 11

A temperatura constante, la reacción $2A+B \rightarrow R+S$ se realiza en fase líquida en un reactor intermitente. Los siguientes datos experimentales se obtuvieron partiendo de C_{A0}=0.1 mol/L y C_{B0}=0.3 mol/L:

t (min)	3.54	7.57	12.21	17.67	24.25
x_A	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

Deduzca la ecuación cinética.

$$\therefore -r_A = kC_AC_B = 0.1\left(\frac{\text{mol}}{L}\right)^{-1}\text{min}^{-1}C_AC_B$$

Problema 12

La reacción en fase gaseosa $2A+B \rightarrow R$ se llevó a cabo en un recipiente a volumen constante, alimentado con una mezcla que consiste en 40% mol de A, 40% mol de B y 20% mol de un gas inerte a 2 atm de presión inicial y 352°C. Se obtuvieron los datos siguientes:

P_T(atm)	1.92	1.84	1.76	1.68	1.6
t (min)	13.85	30.18	49.75	73.72	103.9

Calcule el tiempo necesario para alcanzar el 80% de conversión.

t = 281.695 min

Problema 13

A 20°C, en fase líquida, se lleva a cabo la reacción $A+B \rightarrow 2R+S$, que parte de C_{A0}= 2 kmol/m^3 y C_{B0}= 1Kmol/m^3. La variación del reactivo A respecto del tiempo se reporta de la siguiente forma:

t (min)	10	20	30	40	50
C_A(Kmol/m^3)	1.833	1.694	1.588	1.502	1.431

Determinar:

a) el modelo cinético para esta reacción.

b) el tiempo de vida media.

c) ¿En cuánto tiempo se logra el 70% de conversión, si se cambia la alimentación a C_{A0}= C_{B0}= 0.5 Kmol/m^3?

$-r_B$= 0.01C_AC_B ⇒ a)

$t_{1/2}$ = 40.5465 min ⇒ b)

t = 467 min ⇒ c)

Problema 14

Dvorka y Shilar estudiaron la reacción del ciclohexano en solución de benceno:

Tiempo (s)	Concentración de HI ($Kmol/m^3$)	x_A	k
0	0.106	------	------
150	0.099	0.066	0.003811
480	0.087	0.1792	0.003643
870	0.076	0.2830	0.003591
1500	0.062	0.4151	0.003669
2280	0.050	0.5283	0.003713

HI + ⬡ → ⬡–HI

Se cree que la reacción es de primer orden para cada uno de los reactivos. Los datos de la tabla se obtuvieron a 20°C al aplicar concentraciones iniciales de HI y ciclohexano de 0.106 y 0.123 $Kmol/m^3$ respectivamente. Determine si el orden de reacción propuesto es correcto, y, de ser así, calcule la constante de rapidez de reacción.

$$k_{prom} = 0.003685 \frac{m^3}{Kmol-s}$$

Problema 15

A temperatura constante, la reacción $2A + B \rightarrow R + S$ se efectuó en fase líquida en un reactor intermitente. Los siguientes datos experimentales se obtuvieron al iniciar con C_{A0}=0.1 mol/L y C_{B0}=0.3 mol/L.

t (min)	x_A
3.54	0.1
7.57	0.2
12.21	0.3
17.67	0.4
24.25	0.5

Deduzca la ecuación cinética.

$$-r_A = 0.1\left(\frac{\text{mol}}{L}\right)^{-1} \text{min}^{-1} C_A C_B$$

Problema 16

Se cuenta con la siguiente información de una reacción en fase líquida:

$$A + B \rightarrow R + S$$

T°C	k(L/mol-s)
15.83	0.0503
32.02	0.368
59.75	6.71
90.61	119.0

Con estos datos, determinar:

a) La energía de activación y el factor de frecuencia de la reacción

b) El valor de la constante de velocidad de la reacción a 25°C

c) El tiempo de vida media a 25°C con $C_{A0} = C_{B0} = 0.02$mol/L

d) La velocidad inicial de reacción con las condiciones del inciso anterior, en las unidades de mol/L-h.

$$Ea = 21626 \text{cal/mol} \Rightarrow \text{a)}$$

$$A = 1.123 * 10^{15} \left(\frac{mol}{L}\right)^{-1} s^{-1} \Rightarrow a)$$

$$k = 0.1544 \left(\frac{mol}{L}\right)^{-1} s^{-1} \Rightarrow b)$$

$$t_{1/2} = 324 \text{ s} \Rightarrow \text{c)}$$

$$-r_{A0} = 0.2223 \frac{mol}{L-h} \Rightarrow d)$$

Problema 17

La reacción irreversible en fase gas $2A + B \rightarrow R + S$ se lleva a cabo en un reactor hermético a volumen constante, operado isotérmicamente a 727°C y a una presión inicial de 5 atm. Si se alimenta con una mezcla consistente en 41% de A, 41% de B y el resto de inertes y el valor de la constante de velocidad a 727 °C es $k = 0.1$ L/mol-s, calcule el tiempo necesario para alcanzar el 75% de conversión del reactivo limitante, así como la presión total alcanzada en ese tiempo.

$$P_T = 4.23 \text{atm}$$

$$t = 733 \text{ s}$$

Problema 18

Para efectuar la reacción en fase líquida $A + B \leftrightarrow 2R$, se cuenta con una solución que contiene:

$$C_{A0} = C_{B0} = 0.1 \text{mol}/L \quad y \quad C_{R0} = 0 \ \text{mol}/L$$

Y se sabe que es representada por la expresión cinética:

$-r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_R^2$ con $k_1 = 0.3(\text{mol}/L)^{-1}\text{min}^{-1}$ y $k_2 = 0.2(\text{mol}/L)^{-1}\text{min}^{-1}$

Determinar:

a) La conversión a los 10 minutos de reacción

b) El tiempo en que se tiene una conversión igual a la mitad de la correspondiente en el equilibrio

c) La conversión en el equilibrio

d) El valor de la constante de equilibrio

$$\boxed{x_A = 0.22 \Rightarrow \text{a)}}$$

$$\boxed{t = 8.239 \text{ min} \Rightarrow \text{b)}}$$

$$\boxed{x_{Aeq} = 0.38 \Rightarrow \text{c)}}$$

$$\boxed{keq = 1.5 \Rightarrow \text{d)}}$$

Problema 19

Se realizó la reacción en fase gaseosa $A + B \leftrightarrow R$ en un reactor dotado de un manómetro. La prueba inició con una mezcla equimolar de A y B con los siguientes resultados a 100°C:

t (min)	P_T (atm)
0	1
5	0.963
25	0.859
50	0.780
100	0.694
200	0.620
∞	0.556

Calcule el tiempo necesario para obtener 75% de conversión si se efectúa la reacción a una presión total de 2 atm, 100°C y una alimentación consistente en:

A, 30%

B, 60%

Inertes, 10%

$$\boxed{t = 48.23 \text{ min}}$$

Problema 20

De la reacción en fase líquida $A \Leftrightarrow 2R$ a 28°C, se consiguieron los siguientes datos experimentales, partiendo de "A" puro con C_{A0}=0.05 mol/L:

t (min)	5	10	15	20	25	∞
C_R (mol/L)	0.028	0.046	0.058	0.066	0.072	0.082

a) Obtenga el modelo de velocidad de reacción que se ajuste a los datos experimentales.

b) Si se alimentan cantidades iguales de "A" y "R" al reactor (C_{A0}=C_{R0}), ¿en cuánto tiempo se tendrá una conversión del 80% de la conversión de equilibrio?

a) $-r_A = 0.06784C_A - 0.007446C_R$

t = 27.66 min ⇒ b)

Problema 21

Al estudiar la reacción elemental en fase líquida $2A \Leftrightarrow R$ en un experimento, se encontró que en 60 minutos el grado de conversión era del 17% al alimentar con C_{A0}= 0.4 mol/L y C_{R0}=0.02 mol /L un reactor discontinuo que operó a 80°C; a esta temperatura, el valor de la constante de equilibrio es de 2 L/mol. Determine los valores del grado de conversión en el equilibrio y el de la velocidad inicial de la reacción ($-r_{A0}$).

x_{Ae}= 0.42641 ⇒ a)

$$-r_{A0} = 0.0015\frac{\text{mol}}{L-\text{min}} \Rightarrow \text{b)}$$

Problema 22

La reacción de isomerización en fase gaseosa $A \Leftrightarrow R$ se lleva a cabo en un reactor intermitente a temperatura constante. Al partir de concentraciones iniciales de 1.6 mol/L de A y de 0.2 mol/ L de R, se obtuvieron los siguientes datos experimentales:

t (min)	10	20	30	40	50	60	∞
C_R (mol/L)	0.643	0.931	1.126	1.243	1.328	1.379	1.48

a) Determine los valores de k_1 y de k_2.

b) Calcule la concentración de R a los 2 minutos.

$k_1 = 0.034912\text{min}^{-1} \Rightarrow k_2 = 0.007548\text{min}^{-1} \Rightarrow$ a)

$$C_R = 0.304211\frac{\text{mol}}{L} \Rightarrow \text{b)}$$

Problema 23

La reacción elemental en fase gaseosa $A \Leftrightarrow R$, se realiza isotérmicamente a 50°C en un reactor discontinuo, de la que se obtiene un grado de conversión de 35% en 50 minutos al alimentar C_{A0}=0.2 mol/L y C_{R0}=0.01 mol/L. Calcule los valores de las constantes de velocidad y del grado de conversión en el equilibrio, si el valor de la constante de equilibrio es de 1.21 a 50°C.

$$-r_A = 0.0121C_A - 0.01C_R$$

$$xeq = 0.525$$

Problema 24

Se obtuvieron los siguientes datos de la reacción, a 20°C en solución acuosa, $A \Leftrightarrow R$:

t (min)	19.31	43.61	119.98	189.27	∞
x_A	0.1	0.2	0.4	0.5	0.675

Partiendo de una solución que contenía únicamente "A" de 0.1 mol/L, determine la ecuación cinética que arroje los mismos datos.

$$-r_A = 0.05755C_A^2 - 0.01334C_R^2$$

Problema 25

La reacción de isomerización en fase gas $A \Leftrightarrow R$ se estudió en un amplio intervalo de temperaturas (100-400°C), y se encontraron los valores para k_1 y k_2 como función de T.

$$k_1 = 6x10^{14} e^{-\frac{40000}{RT}} [=] \min^{-1}$$

$$k_2 = 3.7x10^{12} e^{-\frac{37000}{RT}} [=] \min^{-1}$$

Calcule:

a) La conversión de equilibrio a 300°C

b) El tiempo necesario para lograr 70% de la conversión de equilibrio a 300°C

$$\therefore x_{Ae} = 0.920829 \Rightarrow \text{a)}$$

$$t = 3.34534 \text{ min} \Rightarrow \text{b)}$$

Problema 26

Se consiguieron los datos siguientes:

x_A	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.8
t (h)	0.53	1.12	1.79	2.58	3.56	∞

cuando la reacción en fase gaseosa $A \Leftrightarrow 2R + S$ se llevó a cabo a 200˚C y 2 atm. de presión en un reactor a volumen constante alimentado con A puro.

Determine el tiempo en que se logrará un 50% de conversión si se alimenta 50% mol de A y 50% mol de un gas inerte a 200˚C y 1 atm de presión.

t = 3.478 h

Problema 27

Para la reacción en fase gaseosa $A + B \Leftrightarrow R$, con ecuación de velocidad $-r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_R$ se encontraron los siguientes valores experimentales de las constantes de velocidad:

$$k_1 = 1.5x10^9 \, exp(-\frac{15200}{RT}) \text{ cm}^3/\text{mol} - s$$

$$k_2 = 2.2 \times 10^{12} \, exp(-\frac{33600}{RT}) \text{ s}^{-1}$$

Si se parte de una presión total inicial de 1 atmósfera y la condición C_{A0}=C_{B0} y C_{R0}=0, calcule el tiempo requerido para alcanzar el 90% de la conversión de equilibrio, a volumen constante y con T=200˚C.

t = 871.1 s

Problema 28

Para la reacción en fase líquida $A + B \leftrightarrow 2R$ se cuenta con los siguientes datos cinéticos obtenidos a 50°C con $C_{A0} = C_{B0} = 55$ mol/L:

t (min)	0	28	48	127	180	318	∞
C_R (mol/L)	0	0.79	1.28	2.9	3.5	4.6	5.5

a) Determine la ecuación cinética.

b) Calcule la conversión que se tiene al transcurrir 1 hora de iniciada la reacción.

c) Encuentre el tiempo en el que se tiene el 90% de la conversión de equilibrio.

d) Deduzca el valor de la constante de equilibrio.

$$-r_A = 5.14x10^{-6} C_A C_B - 2.55x10^{-3} C_R \Rightarrow a)$$

$$x_A = 0.0144 \Rightarrow b)$$

$$t = 416.16 \text{ min} \Rightarrow c)$$

$$keq = 0.002015 \Rightarrow d)$$

Problema 29

Al estudiar la reacción elemental en fase líquida $A + B \leftrightarrow R + S$ a 80°C, empleando una solución con 0.2 mol/L de A y 0.4 mol/L de B, se encontraron los datos siguientes:

t (min)	0	1	2	3	4	5	∞
C_R(mol/L)	0	0.0151	0.0285	0.0405	0.0512	0.0608	0.1533

Determine el valor de la velocidad inicial de la reacción ($-r_{A0}$).

$$-r_{A0} = 0.016 \frac{\text{mol}}{\text{L} - \text{min}}$$

Problema 30

A una temperatura constante, la reacción $A+B \leftrightarrow R+S$ se realiza en fase líquida, de la que se obtuvieron los siguientes datos experimentales partiendo de cantidades equimolares de

t (min)	x_A
10.2	0.175
25.5	0.343
32.5	0.402
53	0.523

A y B, siendo C_{A0}=0.05 mol/L:

Se encontró la constante de equilibrio, resultando k_{eq}= 69.8. Determine la ecuación cinética y la conversión de equilibrio.

$x_{Ae} = 0.893$

$$-r_A = 0.4141 C_A C_B - 0.0059 C_R C_S [=] \frac{\text{mol}}{L - \text{min}}$$

Problema 31

La reacción reversible $A+B \leftrightarrow 2R$ es elemental; se estudió en un reactor intermitente isotérmico en fase líquida, partiendo de C_{A0}= C_{B0}=5.5 mol/L, y se obtuvieron los siguientes datos experimentales:

t (s)	0	1080	2580	7620	10800	19080	∞
C_R(mol/L)	0	0.69	1.38	3.31	4.11	5.15	5.80

Encuentre los valores de k_1 y de k_2.

k_1=1.094×10^{-5} L/(mol-s)

$$k_2 = 2.19 \times 10^{-6} \frac{\text{L}}{\text{mol} - \text{s}}$$

Problema 32

Una reacción de isomerización en fase gas: $A \Leftrightarrow R$ se lleva a cabo en un reactor intermitente a 1.6 mol /L de A y 0.2 mol/L del producto R, con esto se obtuvieron los siguientes datos experimentales a 100°C:

t (min)	10	20	30	40	50	60	∞
C_R (mol/L)	0.643	0.931	1.126	1.243	1.328	1.379	1.48

a) Determine el valor de la constante de equilibrio.

b) Calcule el valor de la presión parcial de R que se tiene a los 2 minutos de iniciada la reacción.

$keq = 4.625 \Rightarrow a)$

$P_R = 9.31\text{atm} \Rightarrow b)$

Problema 33

Para la reacción en fase gaseosa $A + B \Leftrightarrow R$ cuya ecuación de velocidad es $-r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_R$, se reportó que:

$$k_1 = 1.5x10^8 * e^{\frac{-15200}{RT}} [=] \frac{L}{mol-h}$$

donde T = K

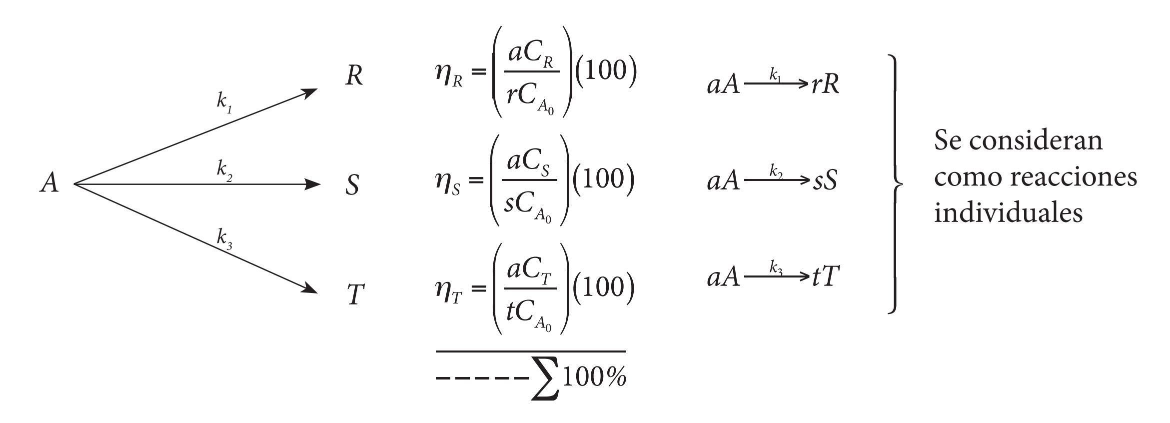
$$k_2 = 6.2x10^{10} * e^{\frac{-23600}{RT}} [=] h^{-1}$$

Si se parte de una presión total inicial de 1 atm con las condiciones $C_{A0} = C_{B0}$ y $C_{R0} = 0$, calcule el tiempo requerido para alcanzar el 80% de la conversión de equilibrio a 200 °C.

$t = 1.558h$

3 Reacciones complejas

Reacciones complejas en paralelo



$\eta_R, \eta_S, \eta_T =$ Rendimientos

$r_r = (-r_A)_1 = k_1 C_A^{n_{1A}} \to \text{I}$

$r_S = (-r_A)_2 = k_2 C_A^{n_{2A}} \to \text{II}$

$r_T = (-r_A)_3 = k_3 C_A^{n_{3A}} \to \text{III}$

Si las sumamos:

$$(-r_A)_1 + (-r_A)_2 + (-r_A)_3 = (-r_A)_T \Rightarrow (-r_A)_T = k_1 C_A^{n_{A1}} + k_2 C_A^{n_{A2}} + k_3 C_A^{n_{A3}}$$

Y suponemos:

$$n_{A_1} = n_{A_2} = n_{A_3} = 1 \Rightarrow (-r_A)_T = k_1 C_A + k_2 C_A + k_3 C_A \Rightarrow (-r_A)_T = (k_1 + k_2 + k_3) C_A$$

$$k_0 = k_1 + k_2 + k_3 \Rightarrow (1)$$

$$\therefore (-r_A)_T = k_0 C_A$$

División de II entre I

$$\frac{r_S = k_2 C_A}{r_R = k_1 C_A} \Rightarrow \frac{\frac{dC_S}{dt} = k_2}{\frac{dC_R}{dt} = k_1} \Rightarrow \frac{dC_S = k_2}{dC_R = k_1} \Rightarrow \frac{C_S - C_{S_0}}{C_R - C_{R_0}} = \frac{k_2}{k_1}$$

Si no se alimenta a los reactivos ($C_{S0}=C_{R0}=C_{T0}=0$) $\Rightarrow$ $\dfrac{C_S}{C_R}=\dfrac{k_2}{k_1}$

Sabemos que: $\eta_R=\dfrac{C_R}{C_{A0}}$ $\qquad$ $\eta_S=\dfrac{C_S}{C_{A0}}$

Al sustituir: $\dfrac{\eta_S C_{A_0}}{\eta_R C_{A_0}}=\dfrac{k_2}{k_1}$

$$\therefore \frac{k_2}{k_1}=\frac{\eta_S}{\eta_R}\Rightarrow(2)$$

División de III entre I

$$\frac{r_T=k_3C_A}{r_R=k_1C_A}\Rightarrow\frac{\dfrac{dC_T}{dt}=k_3}{\dfrac{dC_R}{dt}=k_1}\Rightarrow\frac{dC_T=k_3}{dC_R=k_1}\Rightarrow\frac{C_T-C_{T_0}}{C_R-C_{R_0}}=\frac{k_3}{k_1}\Rightarrow\frac{C_T}{C_R}=\frac{k_3}{k_1}\Rightarrow\frac{\eta_T C_{A_0}}{\eta_R C_{A_0}}=\frac{k_3}{k_1}$$

$$\frac{k_3}{k_1}=\frac{\eta_T}{\eta_R}\Rightarrow(3)$$

Entonces tenemos 3 ecuaciones con 3 incógnitas.

Nota: Con 2 reacciones se tiene sólo 2 ecuaciones porque habría sólo 2 incógnitas.

Reacciones complejas en serie

Determinación de las concentraciones C_A, C_B y C_R para un mecanismo complejo de reacciones en serie, y cálculo de la ecuación para la conversión máxima X_{Bmax} y t_{max}.

Reacciones en serie

Suponer lineal la reacción:

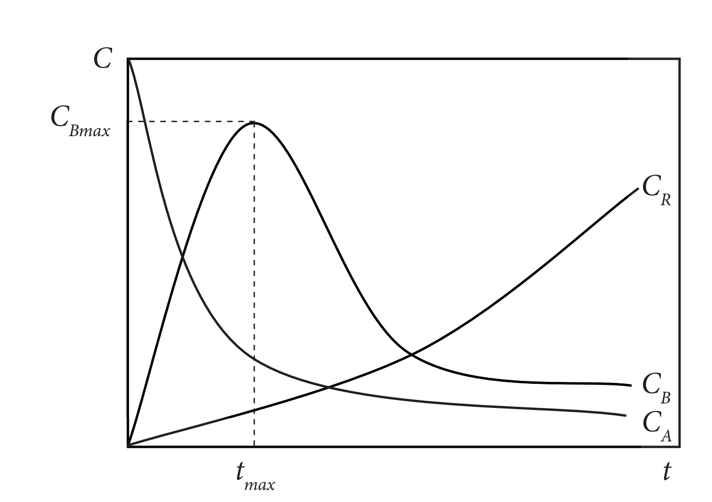
$$A\xrightarrow{k_1}B\xrightarrow{k_2}R$$

$$-r_A=k_1C_A^{n_A}$$

$$-\frac{dC_A}{dt}=k_1C_A\Rightarrow(1)$$

$$\frac{dC_B}{dt}=k_1C_A-k_2C_B\Rightarrow(2)$$

$$\frac{dC_R}{dt}=k_2C_B\Rightarrow(3)$$



Resolución (1) y obtención C_A:

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k_1 \int_0^t dt$$

$$-lnC_A \Big|_{C_{A_0}}^{C_A} = k_1 \cdot t$$

$$lnC_{A_0} - lnC_A = k_1 \cdot t$$

$$e^{ln\frac{C_{A_0}}{C_A}} = e^{k_1 \cdot t}$$

$$\frac{C_{A_0}}{C_A} = e^{k_1 \cdot t}$$

$$C_A = C_{A_0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \Rightarrow (4)$$

Al sustituir (4) en (2):

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_{A_0} e^{-k_1 \cdot t} - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_{A_0} e^{-k_1 \cdot t}$$

Ésta es una ecuación diferencial de segundo orden cuya solución es:

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$$

$$y = Ce^{-\int P \cdot dx} + e^{-\int P \cdot dx} \int Q(x) e^{\int P \cdot dx} dx$$

$$P(t) = k_2$$

$$Q(t) = k_1 C_{A_0} e^{-k_1 \cdot t}$$

$$t = x$$

$$y = C_B$$

$$e^{-k_2 \int dt} = e^{-k_2 \cdot dt}$$

$$C_B = Ce^{-k_2 \cdot t} + e^{-k_2 \cdot t} \int k_1 C_{A_0} e^{-k_1 \cdot t} e^{k_2 \cdot t} dt$$

$$C_B = Ce^{-k_2 \cdot t} + \frac{k_1 C_{A_0} e^{-k_2 \cdot t}}{(k_2 - k_1)} \int e^{(k_2 - k_1) t} (k_2 - k_1) dt$$

$$C_B = Ce^{-k_2 \cdot t} + \frac{k_1 C_{A_0} e^{-k_2 \cdot t}}{(k_2 - k_1)} \left[e^{(k_2 - k_1) t} \right]$$

$$C_B = Ce^{-K_2 \cdot t} + e^{-K_2 \cdot t} e^{K_2 \cdot t} e^{-K_1 \cdot t} \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$$

$$C_B = Ce^{-k_2 \cdot t} + \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \cdot t}$$

Cálculo de la constante de integración

En el punto inicial, se tiene:

$$t=0 \rightarrow C_B=0$$

$$0=Ce^{-k_2\cdot(0)}+\frac{k_1C_{A_0}}{k_2-k_1}e^{-k_1\cdot(0)}$$

$$0=C+\frac{k_1C_{A_0}}{k_2-k_1}$$

$$C=-\frac{k_1C_{A_0}}{k_2-k_1}$$

Sustitución de la constante de integración para obtener C_B:

$$C_B=-\frac{k_1C_{A_0}}{k_2-k_1}e^{-k_2\cdot t}+\frac{k_1C_{A_0}}{k_2-k_1}e^{-k_1\cdot t}$$

$$\boxed{C_B=\frac{k_1C_{A_0}}{k_2-k_1}\left[e^{-k_1\cdot t}-e^{-k_2\cdot t}\right]\Rightarrow(5)}$$

si $n_A=n_B=1$

Si tenemos $C_A=C_{A_0}-C_B-C_R$

$$C_B=C_{A_0}-C_A-C_R\Rightarrow(6)$$

Se sustituye (6) en (3):

$$\frac{dC_R}{dt}=k_2\left(C_{A_0}-C_A-C_R\right)$$

$$\frac{dC_R}{dt}=k_2\left(C_{A_0}-C_{A_0}e^{-k_1\cdot t}-C_R\right)$$

$$\frac{dC_R}{dt}=k_2C_{A_0}-k_2C_{A_0}e^{-k_1\cdot t}-k_2C_R$$

$$\frac{dC_R}{dt}+k_2C_R=k_2\left(C_{A_0}-C_{A_0}e^{-k_1\cdot t}\right)$$

$$\frac{dy}{dx}+P(x)y=Q(x)$$

$$y=Ce^{-\int P\cdot dx}+e^{-\int P\cdot dx}\int Q(x)e^{\int P\cdot dx}dx$$

$$P(t)=k_2$$

$$Q(t)=k_2(C_{A_0}-C_{A_0}e^{-k_1\cdot t})=k_2C_{A_0}(1-e^{-k_1\cdot t})$$

$$t=x$$

$$y=C_R$$

$$e^{-k_2\int dt}=e^{-k_2\cdot dt}$$

$$C_R = Ce^{-k_2 \cdot t} + e^{-k_2 \cdot t} \int k_2 C_{A_0} (1 - e^{-k_1 \cdot t}) e^{k_2 \cdot t}\, dt$$

$$C_R = Ce^{-k_2 \cdot t} + k_2 C_{A_0} e^{-k_2 \cdot t} \int (1 - e^{-k_1 \cdot t}) e^{k_2 \cdot t}\, dt$$

$$C_R = Ce^{-k_2 \cdot t} + k_2 C_{A_0} e^{-k_2 \cdot t} \int (e^{k_2 \cdot t} - e)^{(k_2 - k_1)t}\, dt;$$

$$\text{si } I = \int e^{k_2 t} dt - \int e^{(k_2 - k_1)t} dt$$

$$I = \frac{1}{k_2} \int e^{k_2 \cdot t} k_2\, dt - \frac{1}{k_2 - k_1} \int e^{(k_2 - k_1)t} (k_2 - k_1) dt$$

$$I = \frac{e^{k_2 \cdot t}}{k_2} - \frac{e^{(k_2 - k_1)t}}{k_2 - k_1} \quad \text{sustituyendo } I$$

$$C_R = Ce^{-k_2 \cdot t} + k_2 C_{A_0} e^{-k_2 \cdot t} \left[\frac{e^{k_2 \cdot t}}{k_2} - \frac{e^{(k_2 - k_1)t}}{k_2 - k_1} \right]$$

$$C_R = Ce^{-k_2 \cdot t} + k_2 C_{A_0} \left[\frac{1}{k_2} - \frac{e^{-k_1 \cdot t}}{k_2 - k_1} \right]$$

$$C_R = Ce^{-k_2 \cdot t} + C_{A_0} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \cdot t} \right]$$

Al calcular la constante de integración y para conseguir C_R:

$$t = 0 \rightarrow C_R = 0$$

$$0 = Ce^{-k_2(0)} + C_{A0} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 0} \right]$$

$$C = -C_{A0} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \right] \quad C_R = -C_{A0} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \right] e^{-k_2 t} + C_{A0} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right]$$

$$C_R = -C_{A0} e^{-k_2 t} + \frac{C_{A0} k_2 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} + C_{A0} - \frac{C_{A0} k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}$$

$$C_R = \frac{C_{A0} k_2}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t} \right] + C_{A0} \left[1 - e^{-k_2 t} \right]$$

$$C_R = \frac{C_{A0} k_2}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_2 t} \left(\frac{k_2 - k_1}{k_2} \right) e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t} \right] + C_{A0}$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_2}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t} - \left(\frac{k_2 - k_1}{k_2} \right) e^{-k_2 t} \right] + 1$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_2}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t} - \frac{k_2}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{k_1}{k_2} e^{-k_2 t} \right] + 1$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_2}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_2 t} - \cancel{e^{-k_1 t}} - e^{-k_2 t} + \frac{k_1}{k_2} \cancel{e^{-k_2 t}} \right] + 1$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}}=\frac{k_2}{k_2-k_1}\left[-e^{-k_1t}+\frac{k_1}{k_2}e^{-k_2t}\right]+1$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}}=\frac{k_2}{k_2-k_1}\left[\frac{k_1}{k_2}e^{-k_2t}-e^{-k_1t}\right]+1$$

$$\boxed{\frac{C_R}{C_{A0}}=\left[1+\frac{k_1e^{-k_2t}-k_2e^{-k_1t}}{k_2-k_1}\right]\Rightarrow(7)}$$

Para encontrar t_{max} se utiliza la ecuación (5). Se sabe que para $t_{max}\Rightarrow\frac{dC_B}{dt}=0$

$$\therefore\frac{dC_B}{dt}=\frac{C_{A_0}k_1}{k_2-k_1}\left[-k_1e^{-k_1t}-\left(-k_2e^{-k_2t}\right)\right]=0$$

$$-k_1e^{-k_1t}+k_2e^{-k_2t}=0$$

$$k_1e^{-k_1t}=k_2e^{-k_2t}$$

$$ln\frac{k_1}{k_2}=ln\frac{e^{-k_2t}}{e^{-k_1t}}$$

$$ln\frac{k_1}{k_2}=ln\,e^{t\cdot(k_1-k_2)}$$

$$ln\frac{k_1}{k_2}=(k_1-k_2)t$$

$$\boxed{t_{max}=\frac{ln\,{}^{k_1}\!/\!_{k_2}}{k_1-k_2}\Rightarrow(8)}$$

Para hallar C_{Bmax} utilizamos las ecuaciones (5) y (8):

$$C_B=\frac{k_1\cdot C_{A_0}}{k_2-k_1}\cdot\left[e^{-k_1\cdot t}-e^{-k_2\cdot t}\right]\Rightarrow(5)$$

con $x_B=\frac{C_B}{C_{A_0}}\Rightarrow(A)$

Si multiplicamos (8) por (-*k1*) y (-*k2*), tenemos:

$$-k_1t=-\frac{k_1}{k_2-k_1}ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)\Rightarrow(9)$$

$$-k_2t=-\frac{-k_2}{k_1-k_2}ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)\Rightarrow(10)$$

Con la sustitución de (9) y (10) en (5):

$$C_{Bmax}=\frac{C_{A_0}k_1}{k_2-k_1}\left[e^{\frac{-k_1}{k_1-k_2}\cdot ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}-e^{\frac{-k_2}{k_1-k_2}\cdot ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}\right]$$

$$C_{Bmax}=\frac{C_{A_0}k_1}{k_2-k_1}\left[e^{ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{-k_2}{k_1-k_2}}}-e^{ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{-k_2}{k_1-k_2}}}\right]$$

$$C_{Bmax}=\frac{C_{A_0}k_1}{k_2-k_1}\left[e^{ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{-k_2}{k_1-k_2}}}-e^{ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{-k_2+k_1-k_1}{k_1-k_2}}}\right]$$

$$C_{Bmax}=\frac{C_{A_0}k_1}{k_2-k_1}\left[e^{ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{-k_2}{k_1-k_2}}}-e^{ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_1-k_2}{k_1-k_2}-\frac{k_1}{k_1-k_2}}}\right]$$

$$C_{Bmax}=\frac{C_{A_0}k_1}{k_2-k_1}\left[\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{-k_1}{k_1-k_2}}-\left(\frac{k_1}{k_2}\right)\cdot\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{-k_1}{k_1-k_2}}\right]$$

$$C_{Bmax}=\frac{C_{A_0}k_1}{k_2-k_1}\left[\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{-k_1}{k_1-k_2}}\cdot\left(1-\left(\frac{k_1}{k_2}\right)\right)\right]$$

$$C_{Bmax}=\frac{C_{A_0}k_1}{k_2-k_1}\left[\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{-k_1}{k_1-k_2}}\cdot\left(\frac{k_2-k_1}{k_2}\right)\right]$$

$$C_{Bmax}=C_{A_0}\cdot\left(\frac{k_1}{k_2}\right)\cdot\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{-k_1}{k_1-k_2}}$$

$$\frac{C_{Bmax}}{C_{A_0}}=\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{1-\frac{k_1}{k_1-k_2}}$$

$$\frac{C_{Bmax}}{C_{A_0}}=\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_1-k_2-k_1}{k_1-k_2}}$$

$$\frac{C_{Bmax}}{C_{A_0}}=\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{-k_2}{k_1-k_2}}$$

$$\frac{C_{Bmax}}{C_{A_0}}=\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k1}}\ldots(1)$$

y ahora (A) en (11):

$$x_{Bmax}=\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k1}}\Rightarrow(12)$$

Problemas resueltos

Problema 1

En un reactor alimentado con "*A*" puro se encontraron tres productos, "*R*", "*S*", "*T*" al término de la reacción, cuyos rendimientos fueron respectivamente de 0.382, 0.458 y 0.160. Los datos experimentales de la variación de "*A*" durante la reacción se presentan en la siguiente tabla:

t (min)	0	10	20	30	40	60
C_A(mol/L)	0.131	0.126	0.121	0.117	0.111	0.103

Todas las reacciones se efectuaron en fase líquida.

Si se considera que el único reactivo es "*A*" y que todas las reacciones presentan el mismo orden, indique:

a) El modelo cinético de la reacción

b) Los valores de las constantes de reacción involucradas

$$\text{Rendimiento } R = 0.382 = \eta_R$$
$$\text{Rendimiento } S = 0.458 = \eta_S$$
$$\text{Rendimiento } T = 0.160 = \eta_T$$

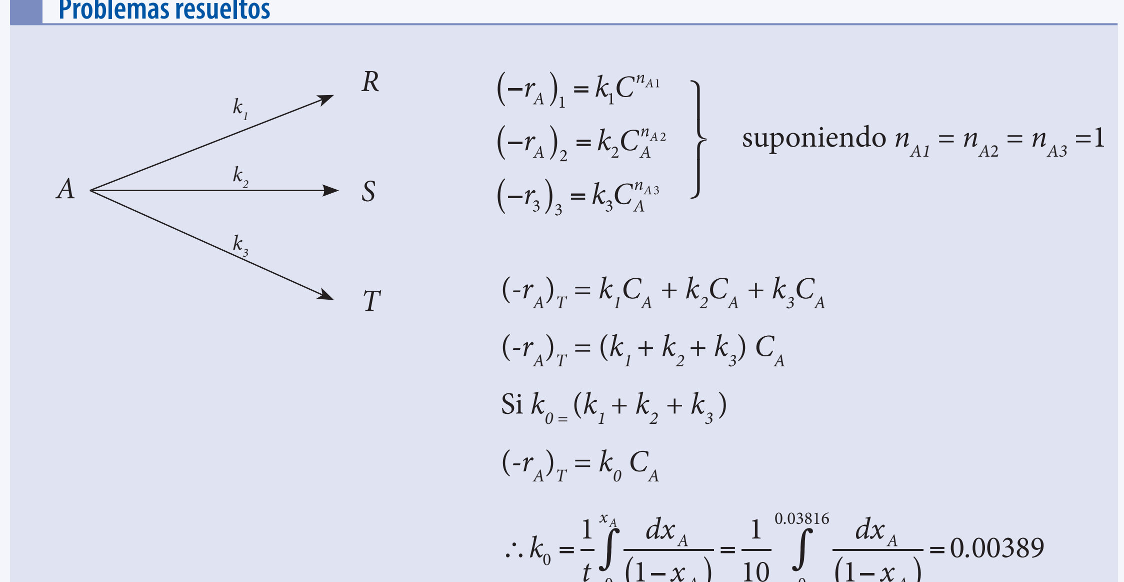
Solución:

x_A	C_A(mol/L)	t (min)	$(n=1)$ $(k_1+k_2+k_3)\times 10^3$
-------	0.131	0	-
0.03816	0.126	10	3.89
0.07633	0.121	20	3.97
0.10687	0.117	30	3.76
0.15267	0.111	40	4.14
0.21374	0.103	60	4.01

$$K_{0prom} = 3.954\times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$

$C_A = C_{A0}\,(1\text{-}x_A)$

$$x_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{0.126}{0.131} = 0.03816$$



$$\left.\begin{aligned}(-r_A)_1 &= k_1 C^{n_{A1}} \\ (-r_A)_2 &= k_2 C_A^{n_{A2}} \\ (-r_3)_3 &= k_3 C_A^{n_{A3}}\end{aligned}\right\} \text{ suponiendo } n_{A1} = n_{A2} = n_{A3} = 1$$

$$(-r_A)_T = k_1 C_A + k_2 C_A + k_3 C_A$$

$$(-r_A)_T = (k_1 + k_2 + k_3)\, C_A$$

Si $k_{0\,=}\,(k_1 + k_2 + k_3)$

$$(-r_A)_T = k_0\, C_A$$

$$\therefore k_0 = \frac{1}{t}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)} = \frac{1}{10}\int_0^{0.03816} \frac{dx_A}{(1-x_A)} = 0.00389$$

$$\boxed{(-r_A) = 3.954\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}\, C_A \Rightarrow a)}$$

Si $k_1 + k_2 + k_3 = 3.954\times 10^{-3}$ min $\Rightarrow$ (1)

De la deducción para ecuaciones en paralelo sabemos que:

$$\frac{\eta_R}{\eta_S} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \frac{0.382}{0.458} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = 0.834$$

$$y\,\frac{\eta_R}{\eta_T} = \frac{k_1}{k_3} \Rightarrow \frac{0.382}{0.160} = \frac{k_1}{k_3} \Rightarrow \frac{k_1}{k_3} = 2.3875$$

$\therefore$ tenemos

$$k_2 = \frac{k_1}{0.834} \Rightarrow (2)$$

$$k_3 = \frac{k_1}{2.3875} \Rightarrow (3)$$

Se realiza la sustitución de (2) y (3) en (1):

$$k_1 + \frac{k_1}{0.834} + \frac{k_1}{2.3875} = 3.954\times 10^{-3}\text{min}^{-1} \Rightarrow 2.61788 k_1 = 3.954\times 10^{-3}$$

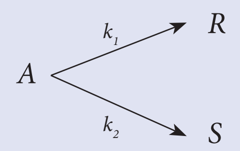
$$\boxed{k_1 = \frac{3.954\times 10^{-3}}{2.61788} = 1.5103\times 10^{-3}\text{min}^{-1} \Rightarrow b)}$$

$$\boxed{k_2 = \frac{1.5103\times 10^{-3}}{0.834} = 1.8110\times 10^{-3}\text{min}^{-1} \Rightarrow b)}$$

$$\boxed{k_3 = \frac{1.5103}{2.3875} = 0.6326\times 10^{-3}\text{min}^{-1} \Rightarrow b)}$$

Problema 2

El reactivo “A” se descompone de acuerdo con el esquema de primer orden siguiente:



a) Determine k_1 y k_2, si en 15 minutos se obtuvo un rendimiento de “R” de 60% y una concentración de “A” de 0.05 mol/L, cuando se alimenta una solución de 0.05 mol/L de “R” y 0.5 mol/L de “A”.

Datos

k_1 y k_2 = ?

t = 15 min

$\eta_R = 0.6$

$C_A = 0.05 \frac{mol}{L}$

$C_{A0} = 0.5 \frac{mol}{L}$

$C_{R0} = 0.05 \frac{mol}{L}$

Solución:

$C_A = C_{A0}\left(1 - X_A\right)$

A los 15 minutos C_A =0.05 mol/L y C_{A0} = 0.5 mol/L, por lo que podemos obtener la conversión en ese tiempo con la ecuación anterior.

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$$

$$X_A = 1 - \frac{0.05}{0.5} = 0.9$$

Por lo tanto, los valores de C_R y C_S podemos calcularlos con las siguientes ecuaciones:

$$\eta_R = \frac{C_R}{C_{A0}} \Rightarrow C_R = \eta_R C_{A0} = 0.6\left(0.5\right) = 0.3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Éste es el valor de “R” que se produce, y el C_R obtenido es:

$$C_{R\,produce} + C_{R0} = 0.3 + 0.05 = 0.35 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Lo que resulta de "S" es sólo lo que se produce, ya que no se alimenta nada de él.

Al realizar un balance de materia tenemos:

$$C_{A0} = C_{Aproduce} + C_{Rproduce} + C_{Sproduce}$$
$$C_S = C_{A0} - C_A - C_R = 0.5 - 0.05 - 0.3 = 0.15\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Con los datos anteriores y la siguiente relación obtenida en la deducción del arreglo en paralelo:

$$\frac{C_S - C_{S0}}{C_R - C_{R0}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{0.15}{0.35 - 0.05}$$

Conseguimos el siguiente resultado:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{0.15}{0.3} = 0.5 \Rightarrow k_2 = 0.5k_1 \Rightarrow (1)$$

Con las dos ecuaciones cinéticas independientes:

$$(-\gamma_A)_1 = k_1 C_A^{n_{A1}}$$
$$(-\gamma_A)_2 = k_2 C_A^{n_{A2}}$$
$$(-r_A)_T = k_1 C_A^{n_{A1}} + k_2 C_A^{n_{A2}}$$

En orden de 1

$$(-\gamma_A)_T = k_1 C_A + k_2 C_A$$
$$(-\gamma_A)_T = (k_1 + k_2) C_A$$

$$si \Rightarrow (k_1 + k_2) = k_0$$

$$(-\gamma_A)_T = k_0 C_A$$
$$(-\gamma_A)_T = k_0 \left[C_{Ao}(1 - X_A)\right]$$

$$\frac{\cancel{C}_{A0} dx_A}{dt} = k_0 \cancel{C}_{A0}(1 - X_A)$$

$$k_O = \frac{1}{t}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)}$$

Y con el tiempo de 15 minutos y la conversión de 0.9 obtenemos la k_0:

$$\frac{1}{15}\int_0^{0.9} \frac{dx_A}{(1 - x_A)} = 0.1535\ \text{min}^{-1}$$

Si $k_0 = k_1 + k_2 = 0.1535 \Rightarrow (2)$

Sustituimos (4) en (2):

$$k_1 + 0.5k_1 = 0.1535$$

$$1.5k_1 = 0.1535$$

$$k_1 = \frac{0.1535}{1.5} = 0.1023 \text{ min}^{-1}$$

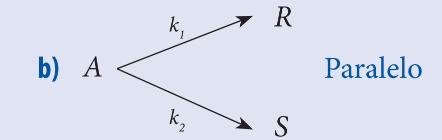
$$k_2 = 0.5k_1 = 0.5(0.1023)$$

$$\boxed{k_2 = 0.05115 \text{ min}^{-1}}$$

Problema 3

En un reactor batch se alimentó un reactivo "A" puro, a una temperatura de 20°C, se obtuvieron después de 500 minutos de iniciada la reacción, los rendimientos de los únicos productos "R" y "S" de 85.3% y 10%, respectivamente. Indique cuál es el sistema de reacción que expresa los datos observados:

a) $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ Serie

b)  Paralelo

si las concentraciones de velocidad son representadas por las ecuaciones siguientes:

$$k_1 = 1.2\times10^{12} e^{\frac{-20000}{RT}} \quad \text{y} \quad k_2 = 3\times10^{16} e^{\frac{-25300}{RT}}$$

Con k_1 y k_2 en min^{-1} y T en K

Fundamente su respuesta.

Solución:

Si $C_R = n_R C_{A0}$, entonces tenemos:

$$C_R = 0.853C_{Ao} \qquad k_1 = 1.2\times10^{12} e^{\frac{-20000}{RT}} \text{ min}^{-1}$$

Y $C_S = n_S C_{A0}$ **R= 1.987** $\frac{\text{cal}}{\text{mol}-K}$

$$Cs = 0.1C_{A0} \qquad k_2 = 3\times10^{16} e^{\frac{-25300}{RT}} \text{ min}^{-1}$$

Como $n_1=n_2=1$, $T=293K$

$$k_{1@293K}=0.001445 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{2@293K}=4.01967\times10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

a) Serie

$x_A = 0.853 + 0.1 = 0.953$

$$-r_A = k_1 C_A \Rightarrow k_1 = \frac{1}{t}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)} = \frac{1}{500}\int_0^{0.953}\frac{dx_A}{(1-x_A)}$$

$$\boxed{k_1 = 0.00611 \text{ min}^{-1}}$$

Si $C_A = C_{A0}\,(1\text{-}x_A)$

Utilizamos la ecuación (5):

$$C_R = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$

si $C_R = 0.853\ C_{A0} \Rightarrow 0.853\cancel{C_{A0}} = \frac{k_1 \cancel{C_{A0}}}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$

$$\therefore 0.853 = \frac{0.00611}{k_2 - 0.00611}\left(e^{-0.00611\ (500)} - e^{-k_2(500)}\right) \qquad k_2 = 0.0003 \text{ min}^{-1}$$

a) Paralelo

$$(-r_A)_1 = k_1 C_A^{n_{A1}}$$

$$(-r_A)_2 = k_2 C_A^{n_{A2}}$$

$$(-r_A)_T = k_1 C_A^{n_{A1}} + k_2 C_A^{n_{A2}}$$

$$(-r_A)_T = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A \Rightarrow \text{si } k_0 = k_1 + k_2$$

$$(-r_A)_T = k_0 C_A \Rightarrow k_0 = \frac{1}{t}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)} = \frac{1}{500}\int_0^{0.953}\frac{dx_A}{(1-x_A)} 0.00611 min^{-1} \Rightarrow k_1 + k_2 = 0.00611 \Rightarrow (1)$$

Con la relación obtenida en la deducción del sistema en paralelo:

$$\frac{C_S}{C_R} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{0.1\cancel{C_{A0}}}{0.853\cancel{C_{A0}}} = 0.11723 \Rightarrow k_2 = 0.11723 k_1 \Rightarrow (2)$$

Sustituimos (2) en (1) :

$k_1 + 0.11723\ k_1 = 0.00611$

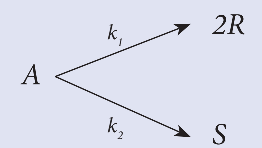
$1.11723\ k_1 = 0.00611 \Rightarrow\ k_1 = \dfrac{0.00611}{1.11723}$ $\boxed{k_1 = 0.00546\ \text{min}^{-1}}$

$\boxed{k_2 = 0.00611 - 0.00546 = 0.000641\ \text{min}^{-1}}$

Cuando comprobamos los valores de k_1 y k_2 en ambos sistemas, podemos concluir que ninguno de los dos sistemas (serie y paralelo) los representan.

Problema 4

La reacción siguiente:



se estudió a 100°C en un reactor intermitente, en el que se encontró que los rendimientos de "*R*" y "*S*" son de 50% y 20%, respectivamente, en un tiempo de reacción de 10 minutos, partiendo de una concentración inicial de "*A*" de 0.14 mol/L.

Determinar:

a) el valor de las constantes k_1 y k_2 si se sabe que la cinética es de primer orden.

b) el rendimiento de "*R*" y "*S*" a los 5 minutos de reacción, si se parte de una concentración inicial de C_{A0}=0.2 mol/L.

Solución:

$T = 100°C$

$t = 10\text{min}$

C_{A0}=0.14 mol/L

$$C_R = C_{R0} + \frac{r}{a} C_{A0} x_A$$

$$\eta_R = \frac{a}{r}\frac{C_R}{C_{A0}}$$

$$C_R = \frac{r}{a}\eta_R C_{A0} = 2(0.5)C_{A0}$$

$$C_S = \frac{s}{a}\eta_S C_{A0} = 0.2C_{A0}$$

$$\frac{1}{a}(-r_{A1}) = \frac{1}{r}r_R = k_1 C_A^{n_{A1}} \Rightarrow (-r_A)_1 = rk_1 C_A^{n_{A1}} = 2k_1 C_A^{n_{A1}}$$

$$x_A = \eta_R + \eta_S = 0.5 + 0.2 = 0.7$$

$$(-r_A)_1 = 2k_1 C_A^{n_{A1}} \Rightarrow (-r_A)_2 = k_2 C_A^{n_{A2}}$$

Si $n_{A1} = n_{A2} = 1$

$$(-r_A)_1 = 2k_1\, C_A$$

$$(-r_A)_2 = k_2\, C_A$$

$$(-r_A)_{T=}\, 2k_1 C_A + k_2 C_A$$

$$(-r_A)_T = (2k_1 + k_2)C_A$$

Si $2k_1 + k_2 = k_0$

$$(-r_A)_T = k_0\, C_A$$

$$\therefore k_0 = \frac{1}{t}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{(1-x_A)} = \frac{1}{10}\int_0^{0.7}\frac{dx_A}{(1-x_A)} = 0.1203\,\text{min}^{-1}$$

Se sabe que:

$$\frac{1}{a}(-r_A)_1 = k_1 C_A = \frac{1}{r}r_R \Rightarrow \frac{a}{r}r_R = k_1 C_A \Rightarrow (1)$$

$$\frac{1}{a}(-r_A)_2 = k_2 C_A = \frac{1}{s}r_S \Rightarrow \frac{a}{s}r_S = k_2 C_A \Rightarrow (2)$$

Al dividir (2) entre (1):

$$\frac{\frac{a}{s}r_S = k_2 \not{C}_A}{\frac{a}{r}r_R = k_1 \not{C}_A} \Rightarrow \frac{\frac{\not{a}}{s}\frac{dC_S}{\not{dt}}}{\frac{\not{a}}{r}\frac{dC_R}{\not{dt}}} = \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow \frac{\frac{1}{s}dC_S}{\frac{1}{r}dC_R} = \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow (3)$$

$$\frac{\frac{1}{s}(C_S - C_{S0})}{\frac{1}{r}(C_R - C_{R0})} = \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow \frac{C_S}{\frac{1}{2}C_R} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{0.2C_{A0}}{\frac{1}{2}\left[2(0.5)C_{A0}\right]} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 0.4 \Rightarrow k_2 = k_1(0.4) \Rightarrow (4)$$

$$si \Rightarrow 2k_1 + k_2 = 0.1203\,\text{min}^{-1} \Rightarrow (5)$$

Y se sustituye (4) en (5):

$$2k_1 + 0.4k_1 = 0.1203 \Rightarrow 2.4k_1 = 0.1203$$

$$k_1 = \frac{0.1203}{2.4} = 0.050125 \text{ min}^{-1} \Rightarrow a)$$

$$k_2 = 0.4(0.050125) = 0.02005 \text{ min}^{-1} \Rightarrow a)$$

Para **b)** η_R y η_S = ? si t = 5 min y C_{A0} = 0.2 mol / L

$$k_0 t = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)} = (0.1203)(5) = 0.6015 \Rightarrow x_A = 0.45$$

si:

$$x_A = n_n + n_S = \frac{a}{r}\frac{C_R}{C_{A0}} + \frac{a}{s}\frac{C_S}{C_{A0}} = \frac{1}{2}\frac{C_R}{C_{A0}} + \frac{C_S}{C_{A0}} = \frac{\frac{1}{2}C_R + C_S}{C_{A0}} = 0.45$$

Entonces :

$$x_A = \frac{\frac{1}{2}C_R + C_S}{C_{A0}} = 0.45 \Rightarrow (6)$$

De la ecuación (3) se sabe que:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{C_S}{0.5C_R} = 0.4$$

Por lo tanto $\Rightarrow$ $C_S = 0.5\, C_R(0.4) = 0.2\, C_R \quad \Rightarrow$ (7)

Sustituyendo la ecuación (7) en (6)

$$0.5\, C_R + 0.2\, C_R = 0.45(0.2) \Rightarrow C_R = \frac{0.09}{0.7} = 0.1285 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

De la ecuación (7):

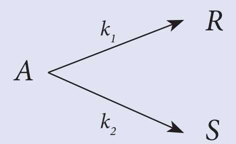
$$C_S = 0.2(0.1285) = 0.0257 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\therefore \eta_S = 12.85\%$$

$$\eta_R = \frac{0.1285}{2(0.2)}(100) = 32.125\%$$

Problema 5

Una reacción en fase líquida se estudió a 100°C en un reactor intermitente, donde se encontró que los rendimientos de R y S son $\eta_R = 0.5$ y $\eta_S = 0.1$ en un tiempo de reacción de 10 minutos con A puro, C_{Ao}=0.1 mol/L. Si las reacciones son de segundo orden, calcule el valor de k_1 y k_2:



Solución:

El problema nos da la cinética de la reacción:

$$(-\gamma_A)_1 = k_1 C_A^2$$
$$(-\gamma_A)_2 = k_2 C_A^2$$

Si se suman las dos ecuaciones se obtiene $(-\gamma_A)_T = (k_1 + k_2) C_A^2$

$$(k_1 + k_2) = k_0$$

Por lo tanto: $(-\gamma_A)_T = k_0 C_A^2$

Resolvemos $$\frac{C_{A0}dx_A}{dt} = k_0 C_{A0}^2 (1 - x_A)^2$$

$$k_0 = \frac{1}{tC_{Ao}} \int_0^{X_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$ Al sustituir valores $$k_0 = \frac{1}{10 \times 0.1} \int_0^{0.6} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

$$k_0 = 1.5 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$ por lo tanto $$k_1 + k_2 = 1.5$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\eta_R}{\eta_S} = \frac{0.5}{0.1} = 5$$ Entonces tenemos que $k_1 = 5k_2$;

Y también que $k_1 + k_2 = 1.5$ si colocamos esta ecuación en función de k_2:

$5k_2 + k_2 = 1.5$ por lo tanto

$$k_2 = 0.25 \frac{\text{L}}{\text{mol-min}}$$ y para k_1

$$k_1 = 5(0.25) = 1.25 \text{ L/(mol min)}$$

Problema 6

Para la reacción en fase líquida $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ se reportó que k_1 =0.2 mol/(L–min.) y k_2 = 0.8 min^{-1} . Si se supone que al inicio no existe nada de R, calcule:

a) La concentración máxima de *R*

b) El tiempo en que se alcanzará una concentración de R igual al 60% del valor obtenido en el inciso anterior

c) La concentración de *A* en el tiempo obtenido en el inciso anterior, si C_{A0} = 1 mol/L

Solución:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$$

k_1 = 0.2 (mol/L) min.$^{-1}$ orden 0 $n_1 = 0 \quad (-r_A) = k_1 C_A^{n_1} \Rightarrow -r_A = k_1$

k_2 = 0.8 min^{-1} orden 1 $n_2 = 1 \quad (-r_R) = k_1 C_A^{n_1} - k_2 C_R^{n_2} \Rightarrow r_R = k_1 - k_2 C_R$

Expresiones:

$$\frac{dC_{Rmax}}{dt} = k_1 - k_2 C_{Rmax} = 0$$

$$C_{Rmax} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0.2}{0.8}$$

$$\boxed{C_{Rmax} = 0.25 \text{ mol/L} \Rightarrow a)}$$

b) t = ? $r_R = k_1 - k_2 C_R \therefore \frac{dC_R}{dt} = k_1 - k_2 C_R$

$$\frac{dC_R}{k_1 - k_2 C_R} = dt \quad \therefore \quad \int_{C_{R0}}^{C_R} \frac{dC_R}{k_1 - k_2 C_R} = \int_0^t dt \qquad C_R = 0.6 C_{Rmax} = 0.6(0.25) = 0.15 \text{ mol/L}$$

$$t = \int_{C_{R0}}^{C_R} \frac{dC_R}{k_1 - k_2 C_R} = \int_0^{0.15} \frac{dC_R}{0.2 - 0.8 C_R}$$

t = 1.14536 min $\Rightarrow$ *b)*

c) t = 1.14536 min y C_{A0} = 1 mol/L

$$r_A = k_1 \Rightarrow C_{A0} \frac{dx_A}{dt} = k_1 \therefore \frac{k_1 t}{C_{A0}} = x_A$$

$$x_A = \frac{0.2(1.14536)}{1} = 0.229 \Rightarrow C_A = C_{A0}(1 - x_A) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}(1 - 0.229)$$

$$\boxed{C_A = 0.771 \text{ mol/L} \Rightarrow c)}$$

Problema 7

La reacción consecutiva $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} P$ presenta las constantes de velocidad siguientes:

$$k_1 = 0.5 \text{ min.}^{-1} \text{ y } k_2 = 0.4 \text{ min.}^{-1}$$

Si la concentración inicial de "A" es de C_{A0} =0.1 mol/L, determine:

a) La concentración de "A", "B" y "P" a los 1.5 minutos de iniciada la reacción

b) La concentración máxima de "B" y el tiempo en el que se alcanza dicha concentración

Solución:

k_1 =0.5 min^{-1} orden 1 $n_1 = 1$

k_2 =0.4 min^{-1} orden 1 $n_2 = 1$

a)

$r_A = -k_1 C_A$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad \therefore \quad \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -\int_0^t k_1 dt$$

$$t = \frac{1}{k_1} \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) \quad t = \text{ 1.5 min}$$

$$1.5 = \frac{1}{0.5} ln\left(\frac{0.1}{C_A}\right) \quad \therefore \quad C_A = .047237 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow a)$$

$$r_B = k_1 C_A - k_2 C_B \quad \therefore \quad \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

Con la utilización de la ecuación (5):

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}\left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right]$$

$$\therefore C_B = \frac{(0.5)(0.1)}{(0.4-0.5)}\left[e^{-(0.5)(1.5)} - e^{-(0.4)(1.5)}\right] \Rightarrow C_B = (-0.5)\left(-7.6445x10^{-2}\right)$$

$$\boxed{C_B = 0.03822\frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow a)}$$

$$r_P = k_2 C_B$$

Y ahora la ecuación (7):

$$Cp = C_{A0}\left[1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}\right]$$

$$\boxed{Cp = 0.1\left[1 + \frac{0.5e^{-(0.4)(1.5)} - 0.4e^{-(0.5)(1.5)}}{0.4-0.5}\right] \quad \therefore \quad Cp = 0.014541\frac{mol}{L} \Rightarrow a)}$$

b) Al aplicar la ecuación (11):

$$C_{Bmax} = C_{A0}\left[\frac{k_1}{k_2}\right]^{\left(\frac{k_2}{k_2-k_1}\right)} \quad \therefore \quad 0.1\left[\frac{0.5}{0.4}\right]^{\left(\frac{0.4}{0.4-0.5}\right)}$$

$$\boxed{C_{Bmax} = 0.04096 \text{ mol/L} \Rightarrow b)}$$

y la ecuación (8):

$$\boxed{t_{max} = \frac{ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1} = \frac{ln\left(\frac{0.4}{0.5}\right)}{0.4-0.5} = 2.23144 \text{ min} \Rightarrow b)}$$

Problema 8

Para la siguiente reacción en fase líquida:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} 2S$$

Con: $K_1 = 5\times10^7 e^{\frac{-12000}{RT}}\ min^{-1}$ $\quad T(=)K\ y\ R(=)\frac{cal}{mol\ K}$

$$K_2 = 3.4\times10^5 e^{\left(\frac{-9600}{RT}\right)} min^{-1}$$

a) Calcule la cantidad de temperatura en que deberá operar un reactor tipo batch y el tiempo, después de iniciada la reacción, en que debe detenerse para conseguir las concentraciones de 0.935 y 1.8644 mol/L para “*R*” y “*S*”, respectivamente, cuando se alimenta “*A*” únicamente con una concentración de 2 mol/L.

b) Encuentre los valores de la concentración máxima de “*R*” y su tiempo correspondiente cuando el reactor intermitente opere a 300K y a una concentración de 2 mol/L.

Solución:

Reacción de primer orden

$$\gamma_A = -k_1 C_A$$
$$\gamma_R = -k_1 C_A - k_2 C_R$$

a) $T = ?$

$t = ?$

$C_R = 0.935$ mol/L

$C_S = 1.8644$ mol/L

$C_{A0} = 2$ mol/L

De acuerdo con la ecuación (5):

$$C_R = \left[\frac{k_1 C_{Ao}}{k_2 - k_1}\right]\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$

$$C_{A0} = C_A + \frac{a}{r}C_R + \frac{a}{s}C_S$$

$$2 = C_A + 0.935 + \frac{1}{2}(1.8644)$$

$$C_A = 0.1328 \text{ mol/L}$$

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A) \Rightarrow x_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{0.1328}{2} = 0.9336$$

$$\text{Si } -r_A = k_1 C_A \Rightarrow k_1 t = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)} = \int_0^{0.9336} \frac{dx_A}{(1 - x_A)} = 2.712$$

Sustituimos:

$$t = \frac{2.712}{k_1} \quad \text{en } C_R$$

$$0.935 = \left[\frac{2k_1}{k_2 - k_1}\right]\left(e^{-2.712} - e^{-k_2\left(\frac{2.712}{k_1}\right)}\right)$$

$$0.935 = \left[\frac{2k_1}{k_2 - k_1}\right]\left[e^{-2.712} - e^{-2.712(k_2/k_1)}\right]$$

$$0.935 = \left[\frac{2(5\times10^7)e^{-\frac{12000}{RT}}}{\left(3.4\times10^5 e^{-\frac{9600}{RT}}\right) - \left(5\times10^7 e^{-\frac{12000}{RT}}\right)}\right]\left[15.06 - e^{-2.712\left(\frac{3.4\times10^5 e^{\left(-\frac{9600}{RT}\right)}}{5\times10^7 e^{-\frac{12000}{RT}}}\right)}\right]$$

$$0.935 = \left[\frac{1\times10^6 e^{-\frac{6039}{T}}}{\left(3.4\times10^5 e^{-\frac{4831}{T}}\right) - \left(5\times10^7 e^{-\frac{6039}{T}}\right)}\right]\left[15.06 - e^{-0.01844\left(e^{\frac{1}{T}(6039-4831)}\right)}\right]$$

$$\boxed{T = 295.72\text{K} = 22.72°\text{C} \Rightarrow a)}$$

Si $k_1 = 5\times10^7 e^{-\frac{12000}{1.987(295.72)}} = 0.06756 min^{-1}$

$$t = \frac{2.712}{0.06756 min^{-1}} = 40.14 min \Rightarrow a)$$

b) C_{Rmax}

$$k_1 = 5\times10^7 e^{\frac{-12000}{1.987\ (295.72)}} = 0.090418 \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = 3.4\times10^5 e^{\frac{-9600}{1.987\ (300)}} = 0.034459 \text{min}^{-1}$$

$C_{A0} = 2$ mol/L

Al utilizar la ecuación (11):

$$C_{Rmax} = C_{Ao}\left[\frac{k_1}{k_2}\right]^{\left(\frac{k_2}{k_2-k_1}\right)}$$

$$C_R = 2\left[\frac{0.090418}{0.034459}\right]^{\left(\frac{0.034459}{0.034459-0.090418}\right)}$$

$$C_{Rmax} = 1.10418 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow b)$$

y ahora la ecuación (8):

$$t_{max} = \frac{ln\frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} = \frac{ln\frac{0.090418}{0.034459}}{(0.090418 - 0.034459)}$$

$$t_{max} = 17.24 \text{ min} \Rightarrow b)$$

Problema 9

A 80°C, el reactivo "*A*", disuelto en formamida, se descompone y se transforma en el producto "P", que es inestable a dicha temperatura; sin embargo, el isómero "*I*" en el que se transforma es completamente estable. En un experimento que inició con una concentración del 0.81 mol/L de "*A*", se obtuvieron los siguientes resultados:

t (min)	0	1	2	3	4	7	10	15	20
x_A	0	0.1111	0.2102	0.2981	0.3763	0.5622	0.6927	0.8297	0.9056
C_I (mol/L)	0	0.00327	0.01230	0.02603	0.04352	0.11110	0.19018	0.32326	0.44080

Determine la ecuación cinética que represente el comportamiento descrito.

Solución:

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} I$$

$C_{A0} = 0.81$ mol/L;

$r_I = k_2 C_P^{n_2}$

Con el uso de la ecuación (7):

$$C_I = C_{A0}\left[1 + \frac{\left(k_1 e^{-k_2 t}\right) - \left(k_2 e^{-k_1 t}\right)}{k_2 - k_1}\right];$$

$$r_A = -k_1 C_A^{n1}.$$

Si $n_1 = 1; -r_A = k_1 C_A \Rightarrow k_1 = \frac{1}{t}\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)}$

t	x_A	k_1
1	0.1111	0.11777
2	0.2102	0.11799
3	0.2981	0.11799
4	0.3763	0.11802
7	0.5622	0.11800
10	0.6927	0.11799
15	0.8297	0.11801
20	0.9056	0.11801

$$k_{1prom} = 0.118 \text{ min}^{-1}$$

Cálculo de k_2.

Si $n_2 = 1$;

$$\frac{C_I}{0.81} = 1 + \frac{(0.118 * e^{-k_2 t}) - (k_2 * e^{-0.118t})}{k_2 - 0.118}.$$

C_I	k_2
0.00327	0.072898
0.01230	0.072995
0.02603	0.073065
0.04352	0.073082
0.11110	0.073010
0.19018	0.072995
0.32326	0.073002
0.44080	0.073000

$$k_{2\,prom} = 0.073 \text{ min}^{-1}$$

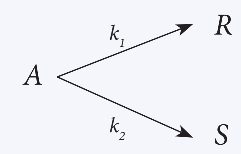
Por lo tanto, se tiene que:

$$-r_A = 0.118C_A \qquad r_P = 0.118C_A - 0.073C_P \qquad r_I = 0.073C_P$$

Problemas propuestos

Problema 1

El reactivo A se descompone en fase líquida de acuerdo al esquema:



Con: k_1= 0.3min^{-1} y $k_1/k_2 = 3$

Calcule las concentraciones de R y S a los 10 minutos si C_{A0} = 1 mol/L.

k_1= 0.3 min^{-1} (Orden 1).

$$\boxed{C_S = 0.2455 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

$$\boxed{C_R = 0.7365 \text{ mol/L}}$$

Problema 2

La siguiente reacción en paralelo

$$A \rightarrow B, (-\gamma_A) = k_1$$
$$A \rightarrow C, (-\gamma_A) = k_2 C_A$$

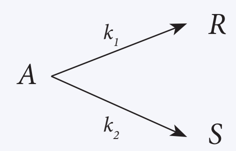
se lleva a cabo en un reactor intermitente a volumen y temperatura constantes. Durante el experimento se encontraron los valores de las constantes de velocidad de reacción: k_1=2 mol/(L·min) y k_2 = 1 min^{-1}, si se parte de una C_{A0} =4 mol/L, determine el tiempo requerido y el rendimiento de B para una conversión del 90% del reactivo.

$$\boxed{t = 0.9163 \text{ min}}$$

$$\boxed{\eta_B = 45.81\% \text{ de rendimiento}}$$

Problema 3

La reacción siguiente:



Se realiza isotérmicamente a volumen constante y mientras se alimenta "*A*" puro en un reactor batch. Si se desea producir una mezcla gaseosa consistente en 4 moles de "*R*" por cada mol de "*S*", ¿a qué temperatura debe operar el reactor para dicho propósito si se cuenta con la siguiente información?:

$$k_1 = 6.34\times10^{9} e^{\frac{-14000}{RT}} = (\text{mol}/\text{L})^{-1}\,\text{min}^{-1}$$

$$k_2 = 9.05\times10^{25} e^{\frac{-37000}{RT}} = (\text{mol}/\text{L})^{-1}\,\text{min}^{-1}$$

Donde: $T(=)K$ y R=1.987 cal/(mol-K)

$T = 300\text{K}$

Problema 4

La reacción $A \begin{smallmatrix} \nearrow R \\ \rightarrow S \end{smallmatrix}$ en fase líquida tiene un tiempo de vida media de 12.8 horas cuando se alimenta de *A* puro a un reactor tipo batch. Si ambas reacciones son de primer orden y los rendimientos hacia *R* y *S* son de 62% y 38%, respectivamente, calcule los valores de las constantes de velocidad.

$$k_2 = 0.0205 h^{-1}$$

$$k_1 = 0.0335 h^{-1}$$

Problema 5

El reactivo *A* se descompone en fase líquida de acuerdo al esquema:

$$A \begin{matrix} \xrightarrow{k_1} R \\ \xrightarrow{k_2} S \end{matrix}$$

Con k_1 = 0.5 min^{-1} y k_1/k_2 =5

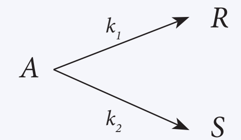
Calcule las concentraciones de *R* y *S* a los 2 minutos si C_{A0}=2 mol/L.

$$C_S = 0.2333\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_R = 1.1667\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Problema 6

La reacción en fase líquida



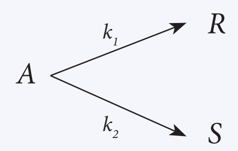
se estudió en un reactor intermitente a 100°C, en donde se encontró que los rendimientos de "*R*" y "*S*" son de 60% y 20% respectivamente, en un tiempo de reacción de 20 min, cuando se parte de A puro con C_{A0}=0.2 mol/L. Calcule los valores de las constates k_1 y k_2 si las reacciones paralelas son de segundo orden.

$$\boxed{k_2 = 0.25 \frac{\text{L}}{\text{mol-min}}}$$

$$\boxed{k_1 = 0.75 \frac{\text{L}}{\text{mol-min}}}$$

Problema 7

De la reacción en fase gas:



se obtuvieron experimentalmente los valores de $k_1 = 3\text{s}^{-1}$ y $k_2 = 0.5\text{s}^{-1}$ en un reactor intermitente a volumen constante.

Determinar:

a) Los rendimientos de *R* y de *S* para un grado de conversión del 95%

b) El tiempo requerido para obtener una conversión del reactivo de 99%

$$\boxed{\text{rendimiento de } R = 81.43\% \Rightarrow a)}$$

$$\boxed{\text{rendimiento de } S = 13.57\% \Rightarrow a)}$$

$$\boxed{t = 1.3158 \text{ s} \Rightarrow b)}$$

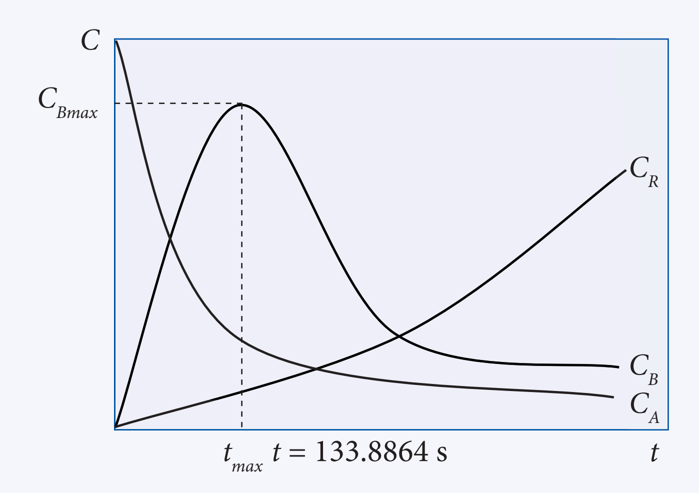
Problema 8

En la reacción elemental $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} R$ se determinaron los siguientes datos para la desaparición de "*A*" a 40°C, partiendo de C_{A0} = 0.1 mol/L:

t (s)	20.69	39.85	61.36	165.84
x_A	0.1583	0.2825	0.4002	0.7488

$C_{B0} = C_{R0} = 0$

El comportamiento de la reacción se ilustra en la siguiente figura.



Calcule:

a) Las constantes cinéticas k_1 y k_2

b) La concentración máxima de "B" ($C_{B\,max}$)

c) Las concentraciones de A, B y R a los 90 s

$$k_2 = 0.00667 s^{-1} \Rightarrow a)$$

$$k_{1prom} = 0.00833 \text{ s}^{-1} \Rightarrow a)$$

$$C_A = 0.04725 \text{ mol/L} \Rightarrow c)$$

$$C_{Bmax} = 0.04094 \text{ mol / L} \Rightarrow b)$$

$$C_B = 0.03822 \text{ mol/L} \Rightarrow c)$$

$$C_R = 0.01454 \text{ mol/L} \Rightarrow c)$$

Problema 9

En un reactor isotérmico se lleva a cabo la reacción en serie de primer orden $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ en fase líquida, cuyo resultado es que al ser alimentada con C_{A0} = 1 mol/L se logra una C_{Rmax} en 12 minutos.

Si la relación de coeficientes cinéticos a la temperatura de reacción es (k_1/k_2) = 1.8

a) ¿Cuál es el modelo cinético para: $-r_A$, r_R y r_S ?

b) ¿Cuál debe ser la concentración inicial del reactivo A si se quiere tener una C_{Rmax} = 1 mol/L a la misma temperatura de reacción?

$$\left.\begin{array}{l} -r_A = k_1 C_A = 0.1102 C_A \\ r_R = k_1 C_A - k_2 C_R = 0.1102 C_A - 0.0612 C_R \\ r_S = k_2 C_R = 0.0612 C_R \end{array}\right\} \ a)$$

$$C_{A0} = 2 \text{ mol/L} \Rightarrow b)$$

Problema 10

Para la reacción $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} S$, que se efectúa en fase líquida y a temperatura constante, se parte de una C_{A0} = 4.5 mol/L con k_1 =0 .55 min.$^{-1}$ y con k_2 =0 .325 min.$^{-1}$

a) Calcule el tiempo de reacción tienen el que se consigue la máxima concentración de B y el valor de la misma.

b) Si C_{A0} = 3 mol/L, ¿cuál sería el tiempo de vida media de A?

$$t_{max} = 2.33819 \text{ min.} \Rightarrow a)$$

$$C_{Bmax} = 2.1046 \text{ mol/L} \Rightarrow a)$$

$$t_{1/2} = 1.2602 \text{ min} \Rightarrow b)$$

Problema 11

La reacción en solución $A \longrightarrow B \longrightarrow P$ es de primer orden respecto de "A" y "B"; si se emplea una concentración inicial de "A" de 0.8 mol/L. y C_{Bo}=0:

a) ¿Cuáles son los valores de las constantes de velocidad si el tiempo de vida media de "A" es de 2 segundos y la concentración máxima de "B" es de 0.4 mol/L?

b) Determine el tiempo en el que se alcanza la máxima concentración de "B", y la concentración de "P" en ese tiempo.

$$k_1 = 0.3465 s^{-1} \Rightarrow a)$$

$$k_2 = 0.1732 s^{-1} \Rightarrow a)$$

$$t_{max} = 4 s \Rightarrow b)$$

$$Cp = 0.2 \text{ mol/L} \Rightarrow b)$$

Problema 12

Para la reacción en fase líquida $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$, determine el valor de la concentración máxima de R y el tiempo en que ésta se logra si:

$$k_1 = 60 h^{-1}$$

$$k_2 = 0.35 \text{ mol/L min}$$

$$C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$$

$$\boxed{t_{max} = 1.04982 \text{ min}}$$

$$\boxed{C_{Rmax} = 0.282562 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

Problema 13

En la reacción en fase líquida $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ se reportaron k_1=0.1mol/(L-min), y k_2=0.4 min^{-1}

Si se considera que no hay inicialmente R y C_{A0}=2 mol/L,

Calcule:

a) El tiempo en el que se alcanza el 70 % de la C_{Rmax}

b) La conversión del reactivo en este tiempo

c) La concentración de S en este tiempo

$$\boxed{t = 3 \text{ min} \Rightarrow a)}$$

$$\boxed{x_A = 0.15 \Rightarrow b)}$$

$$\boxed{C_S = 0.125 \text{ mol/L} \Rightarrow c)}$$

Problema 14

El producto intermedio R se obtiene en un reactor intermitente que opera a temperatura constante, a partir del siguiente esquema de reacción : $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$.

Al encontrar los valores de las constantes de velocidad, se obtuvieron:

$$k_1 = 2\ h^{-1} \text{ y } \frac{k_1}{k_2} = 3 \text{ con } C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$$

Calcule:

a) El tiempo en el que alcanza la máxima concentración de R
b) La conversión del reactivo al tiempo máximo
c) Los rendimientos de R y S al tiempo máximo

$$t_{max} = 0.8239\ h^{-1} \Rightarrow a)$$

$$x_A = 0.8075 \Rightarrow b)$$

$$\eta_R = \frac{C_R}{C_{Ao}} \times 100 = \frac{0.5773}{1} \times 100 = 57.73\% \Rightarrow c)$$
$$\eta_S = \frac{C_S}{C_{A0}} \times 100 = \frac{0.2302}{1} \times 100 = 23.02\% \Rightarrow c)$$

Problema 15

Se tiene la siguiente reacción en fase líquida:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$$

que parte de una concentración inicial de A de 1 mol/L, siendo C_{R0}=C_{S0} = 0; de estos datos se obtuvieron los siguientes resultados experimentales:

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	C_A (mol/L)	t_{max} (min)
40	10	0.6595	19
40	20	0.4232	19
60	15	0.2442	11

Determine:

a) Los parámetros de la ecuación de Arrhenius para las dos reacciones
b) El tiempo de reacción máximo y la concentración de R máxima a 56 °C
c) La concentración de S al t_{max} cuando la temperatura es de 56 °C

Para la reacción $A \rightarrow R$

E_a = 8268.67 cal/mol $\Rightarrow a)$

A=25112.57 min$^{-1} \Rightarrow a)$

Para la reacción $R \rightarrow S$

E_a = 3135.03 cal/mol $\Rightarrow a)$

A=10.05 min$^{-1} \Rightarrow a)$

t_{max} = 12.22 min $\Rightarrow b)$

$$C_{Rmax} = 0.3622\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow b)$$

C_S = 0.2678 mol/L $\Rightarrow c)$

4 Mecanismos de reacción

Desde el punto de vista termodinámico, en una reacción química los reactivos constituyen el estado inicial y los productos el estado final. Al pasar del estado inicial al estado final se produce un cambio de la energía libre. Cuando el cambio es negativo se dice que la reacción es espontánea y no existe ningún impedimento termodinámico para que la reacción se produzca, sin embargo, este enfoque sólo tiene en cuenta las propiedades de reactivos y productos aislados, no incluye los posibles obstáculos que puedan existir durante la reacción.

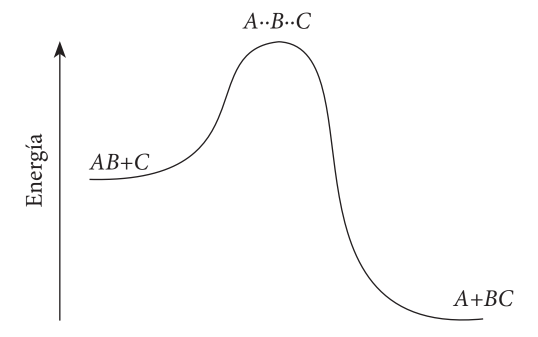
Consideremos la siguiente reacción:

$$AB + C \Leftrightarrow A + BC$$

La formación del nuevo enlace *B-C* requiere que las moléculas de los reactivos *AB* y *C* se acerquen a distancias suficientemente cortas para permitir un solapamiento eficaz de sus orbitales. No obstante, la disminución de la distancia comporta un aumento de la repulsión entre las nubes electrónicas. Para vencer la repulsión, las moléculas de los reactivos deben acercarse con suficiente energía cinética. Por encima de una determinada energía que permita el solapamiento eficaz, empezarán a formarse los nuevos enlaces de los productos, a la vez que se debilitarán los enlaces de los reactivos, constituyendo una especie integrada por todas las moléculas de reactivos, en la que unos enlaces se romperán mientras otros se conformen. Esta especie se conoce como complejo activado. Finalmente, se acabarán de romper los enlaces de los reactivos para conducir a la formación de los productos de la reacción. El proceso global se puede esquematizar en la forma:

$$AB + C \Leftrightarrow A \cdots B \cdots C \Leftrightarrow A + BC$$

La figura siguiente muestra la variación de la energía en función de la coordenada de reacción:



Puesto que para formar el complejo activado los reactivos deben vencer las fuerzas de repulsión, la energía del complejo activado es más alta que las energías de los reactivos y de los productos. La diferencia entre la energía de los reactivos y la del complejo activado se deno-

mina energía de activación, y puede considerarse como una barrera energética que deben sobrepasar los reactivos para transformarse en productos.

La reacción anterior se produce con la formación de un solo complejo activado, superando una barrera de energía de activación. Este tipo de procesos se llaman reacciones elementales. Una reacción puede transcurrir también mediante dos o más procesos elementales. En tal caso, diremos que la reacción es compleja.

El número de moléculas que toman parte como reactivos en un proceso elemental se denomina molecularidad. Se conocen reacciones elementales unimoleculares, bimoleculares y trimoleculares, aunque estas últimas son muy escasas. La descomposición del ozono nos proporciona un buen ejemplo de reacción compleja, con una etapa unimolecular y dos etapas bimoleculares:

$$O_3 \Leftrightarrow O_2 + O$$

$$O_3 + O \rightarrow 2\, O_2$$

Al sumar las etapas elementales se obtiene la reacción global:

$$2\, O_3 \rightarrow 3\, O_2$$

El conjunto de los procesos elementales de una reacción se denomina mecanismo de reacción.

Estudio de mecanismos complejos

El mecanismo complejo más sencillo es el que se forma por dos reacciones consecutivas de primer orden:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Podemos concluir que, cuando uno de los procesos es claramente más lento que los otros, se produce un efecto de "cuello de botella", y la velocidad total de la reacción resulta controlada por este proceso. Esta etapa más lenta que controla la velocidad del proceso global se llama etapa limitante de la velocidad.

Una situación de particular interés se encuentra en el momento en que la especie intermedia B es muy reactiva ($k_2 >> k_1$). En este caso, su velocidad de destrucción igualará a la de formación, con una concentración muy pequeña y, además, mientras la concentración de A se mantenga relativamente alta se podrá suponer que la concentración de B es constante con el tiempo. Cuando estos requisitos se cumplen se dice que se ha alcanzado el estado estacionario.

Cuando se cumplen las dos condiciones necesarias para alcanzar el estado estacionario, éste coincide aproximadamente con la ecuación original no simplificada, esto es, que $k_2 >> k_1$ y que $t >> 1/k_2$. La primera condición asegura la presencia de un proceso muy rápido en el cual el intermedio se destruye a medida que se forma, lo que mantiene su concentración constante. La segunda condición implica que se requiere un cierto tiempo durante el cual la concentración del intermedio aumenta desde cero hasta alcanzar la concentración estacionaria. Este tiempo se conoce como periodo de inducción.

Al proponer un mecanismo para una reacción compleja, hay que comprobar que las reacciones elementales se combinan para proporcionar la reacción global. En algunos casos existen sustancias que no aparecen en la reacción global pero sí participan en la reacción como especies intermedias.

En el mecanismo siguiente:

$$2\,NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$$

$$NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$$

Cuya reacción global es:

$$NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$$

La especie NO_3 es un intermedio de la reacción.

En algunos mecanismos complejos aparecen etapas que son equilibrios rápidos, en estos casos puede suponerse que la velocidad de la reacción directa iguala a la de la reacción inversa con el fin de simplificar el estudio del mecanismo.

Un ejemplo del uso de estas simplificaciones lo constituye la reacción de descomposición del ozono, para la cual el mecanismo propuesto es:

$$O_3 \Leftrightarrow O_2 + O \qquad \text{(equilibrio rápido)}$$

$$O_3 + O \rightarrow 2\,O_2 \qquad \text{(etapa lenta)}$$

La velocidad de la reacción global estará determinada por la velocidad de la etapa más lenta:

$$v = k_2\,[O_3]\,[O]$$

En esta expresión aparece la concentración de un intermedio, mas no nos interesa poner la velocidad en función de las concentraciones de los reactivos. Como el equilibrio primero es rápido, podemos suponer que la velocidad de la reacción inversa es igual a la de la reacción directa:

$$k_1\,[O_3] = k_{-1}\,[O_2]\,[O]$$

Por lo tanto:

$$[O] = \frac{k_1\,[O_3]}{k_{-1}\,[O_2]}$$

Para obtener la ecuación de la velocidad de la reacción global sustituimos:

$$v = \frac{k_1 k_2\,[O_3]^2}{k_{-1}\,[O_2]} = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

Teoría del Estado de Transición (Complejo Activado)

Antes de ser convertidas en productos las moléculas de los reactivos deben pasar por una especie intermedia inestable de alta energía potencial.

El *Complejo Activado* existe en el tope de la barrera de energía potencial como resultado de una colisión efectiva. No corresponde a los reactivos ni a los productos, y puede dirigirse en una dirección como en la otra.

Ejemplo:

$$2ClO\bullet \rightarrow Cl_2 + O_2$$

$$\begin{matrix} Cl \\ | \\ O^{\bullet} \end{matrix} \rightarrow\leftarrow \begin{matrix} Cl \\ | \\ O^{\bullet} \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} Cl & \cdots & Cl \\ \vdots & & \vdots \\ O & \cdots & O \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} Cl & - & Cl \\ & + & \\ O & = & O \end{matrix}$$

Resumen: La teoría del Estado de Transición permite visualizar la rapidez de reacción en términos de la energía y geometría del complejo activado, el cual una vez formado puede dar lugar a producto o reactivos.

Reacciones autocatalíticas

Se denomina reacción autocatalítica a aquella en la que uno de los productos actúa como catalizador. La reacción autocatalítica más sencilla es:

$$A + R^* \rightarrow R^* + R$$

Para esta reacción, la ecuación cinética es:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = kC_A C_R$$

Como la suma de los moles de las especies A y R permanece constante a medida que A desaparece, podemos escribir para cualquier instante:

$$C_0 = C_A + C_R = C_{A0} + C_{R0} = \text{constante}$$

Si sustituimos el valor de C_R de la expresión anterior en la ecuación cinética obtenemos:

$$-(r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A(C_0 - C_A)$$

Al operar la expresión anterior obtenemos:

$$\frac{dC_A}{C_A(C_0 - C_A)} = -\frac{1}{C_0}\left(\frac{dC_A}{C_A} + \frac{dC_A}{C_0 - C_A}\right) = kdt$$

Si integramos la expresión anterior obtenemos la siguiente expresión:

$$\ln\frac{C_{A0}\left(C_0-C_A\right)}{C_A\left(C_0-C_{A0}\right)}=\ln\frac{C_R/C_{R0}}{C_A/C_{A0}}=C_0kt=\left(C_{A0}-C_{R0}\right)kt$$

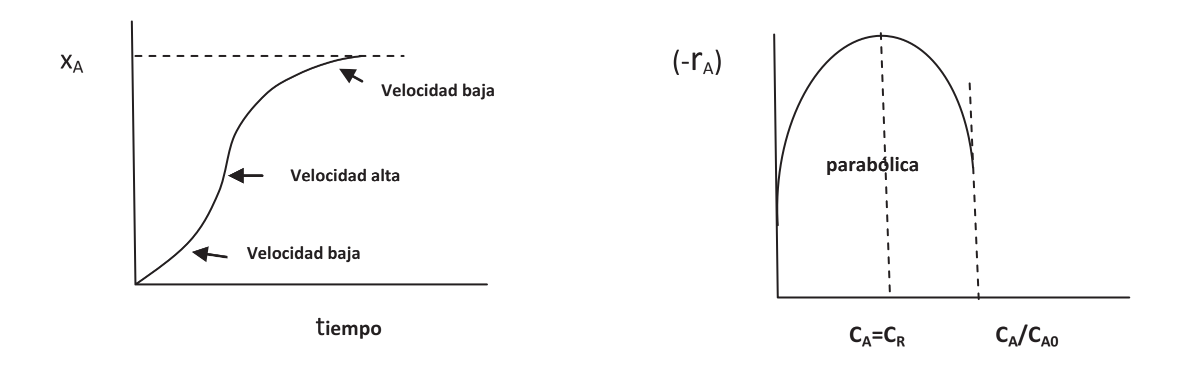
En función de la relación inicial de reactante, es decir:

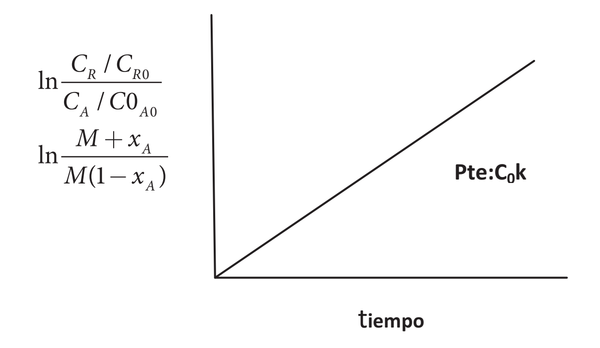
$$M=\frac{C_{R0}}{C_{A0}}$$

y de la conversión de reacción, la expresión anterior puede escribirse como:

$$\text{In}\frac{M+x_A}{M\left(1-x_A\right)}=C_{A0}\left(M+1\right))kt=\left(C_{A0}+C_{R0}\right)kt$$

Si comenzamos con una cantidad pequeña de *R* en una reacción autocatalítica, la velocidad de reacción aumentará a medida que forme más *R*. En el otro extremo, cuando haya desaparecido prácticamente todo el componente *A*, la velocidad tenderá a cero. Este comportamiento se puede apreciar en la figura, donde la velocidad varía a lo largo de una parábola cuyo máximo corresponde a concentraciones iguales de *A* y de *R*.





Aspectos fundamentales de la catálisis y los catalizadores

El término *catálisis* agrupa el conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente *in-situ.* Bajo tal condición, la catálisis es una rama de la *cinética química.*

W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un *catalizador* en el sistema de reacción se limita a modificar la *velocidad de la transformación*. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.

Otras definiciones de catalizador son:

- Una sustancia que, sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- Una sustancia que altera químicamente un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el última etapa de la reacción.

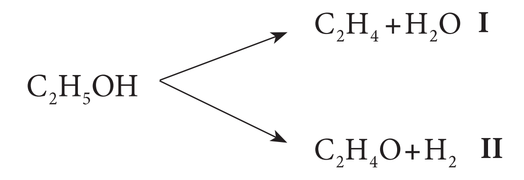
Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, durante las que participan las moléculas de los reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad global de la transformación. *Catalizar* una reacción implica remplazar este paso por varias etapas más rápidas que se realizan *sólo* en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor.

Las principales características que distinguen a un catalizador son:

a) Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles (**DGº>0**). Esto literalmente significa que un catalizador no hace milagros. De la misma forma que la termodinámica establece que no puede existir la máquina de movimientoperpetuo, también delimita el campo de acción de los catalizadores.

b) El catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio.

c) El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles. Así, por ejemplo, el alcohol etílico puede descomponerse según las reacciones siguientes:



El uso de óxido de zinc como catalizador conduce casi exclusivamente a la reacción **I**. Si se emplea cobre como catalizador, la reacción **II** se produce en mayor extensión. ¡El hecho de

que el catalizador abra una nueva ruta de reacción también se puede traducir en que la reacción llegue a otro lugar diferente del que deseábamos!

En general esto se corrige estudiando muchos catalizadores, de los cuales escogemos el que mejor alcance el producto deseado.

d) El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, en lapsos cortos se puede decir que permanece inalterado; esta característica es de suma importancia para estudios cinéticos.

Existen algunas sustancias que tienden a "frenar" las reacciones por un efecto llamado "inhibición", sin embargo, estas especies cinéticamente activas no son especies catalíticas, no se trata de un fenómeno catalítico en sí, ya que no se ponen en juego el mismo tipo de factores energéticos. Esto significa que no existe una catálisis negativa.

Clasificación

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes.

a) *Catálisis homogénea:* En ella todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias.

b) *Catálisis heterogénea:* El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron. Como la reacción química se pasa en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente. La catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos angstroms. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

c) *Catálisis enzimática:* Recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Dada la naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática no pertenece clara y definitivamente al dominio de la catálisis homogénea. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas. Se puede afirmar que sin la catálisis enzimática no sería posible la vida. Es suficiente decir que el proceso base de la actividad vital, la asimilación del CO_2 por la clorofila de las plantas, es un proceso fotoquímico y catalítico. La transformación por las células, de albúminas, grasas, carbohidratos, así como la síntesis de otras moléculas, son catalíticas. La formación de las cadenas de RNA, que es la base del código genético, depende de la presencia de ciertas enzimas.

Catálisis homogénea

En el sentido más amplio del término, la catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. En la catálisis homogénea se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y, por consecuencia, se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra ventaja no menos despreciable de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas. Finalmente, el último impulso que han dado los complejos organometálicos a la catálisis homogénea ha sido decisivo en su aplicación industrial a gran escala.

Tanto en el estudio como en la aplicación de una catálisis homogénea en solución no se debe perder de vista que la velocidad no depende directamente de sus concentraciones sino de sus actividades, ya que la presencia de especies ajenas al acto catalítico puede influenciarlas. Así, por ejemplo, se observa con frecuencia que al cambiar el solvente la velocidad de reacción se ve afectada, esto se explica por un efecto de solvatación o interacciones electroestáticas.

La catálisis homogénea por complejos mononucleares de metales de transición ha tenido un impulso industrial importante en los últimos 20 años, esto se debe porque al emplear estos procesos es posible obtener altos rendimientos, así como productos de alta pureza. Algunos de los procesos más importantes en su aplicación industrial que utilizan complejos organometálicos son:

1) Proceso oxo o reppe de carbonilación de olefinas: ácido acético

2) Polimerización de olefinas: polietileno

3) Adición de olefinas: polibutadieno

4) Oxidación de olefinas: óxido de propileno

5) Oxidación de alcanos y arenos: ácido tereftálico, adípico

6) Polimerización-condensación: fibra de poliéster

Estas reacciones catalíticas presentan la particularidad de proceder a bajas temperaturas con selectividades elevadas, que se logra mediante la selección adecuada del metal de transición, de los ligandos, del disolvente y de las condiciones de reacción. Esto es reflejo del conocimiento mecanístico que caracteriza a la catálisis homogénea y que permite optimizar el proceso ya que se saben los ciclos catalíticos completos.

Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos convencionales.

Con base en esta inconveniencia se han intentado diseñar "catalizadores homogéneos soportados", en los que se desea inmovilizar el complejo metálico activo sobre un soporte

como sílice, alúmina o carbón. Sin embargo, en muchos casos esto no es posible, ya que la entidad catalítica activa no es el complejo inicialmente introducido a la reacción, sino una especie derivada de él. La catálisis homogénea en solución (fase líquida) ha sido objeto de numerosos estudios, y dentro de ella la catálisis ácido-base tiene un lugar muy importante.

Catálisis ácido-base

La catálisis ácido-base fue uno de los primeros fenómenos catalíticos observados por investigadores como Ostwald, Arrhenius, Brönsted, Euler, etc. La constatación de que la presencia de un ácido aceleraba u orientaba ciertas reacciones químicas significó el inicio para una serie de investigaciones realizadas a fines del siglo pasado e inicios de éste, que se tradujeron en una serie de numerosas aplicaciones industriales como la esterificación, la saponificación, la hidrólisis, la halogenación, la condensación, etcétera.

En la catálisis ácido-base se agrupan todas las observaciones relacionadas con la presencia en el medio acuoso de algunas especies como protones (H^+), oxhidrilos (OH^-), moléculas de ácido, etcétera.

Cuando se disuelve un ácido como el clorhídrico (que es la base del muriático) en agua, se produce una disociación como la siguiente:

$$HCl + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

En la que la molécula de agua atrapa el átomo de hidrógeno del ácido (al cual llamamos protón por haber perdido un electrón a favor del cloro) y se producen iones. Una situación equivalente sucede cuando ponemos en solución una base como el hidróxido de sodio (sosa): generación de iones sodio y oxhidrilos.

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

Cuando los ácidos o las bases se disocian completamente se les llama *fuertes*; al contrario, cuando sólo se disocian poco se les llama *débiles*. En este último caso el número de moléculas de ácido o base es mayor al número de especies disociadas.

Algunos ácidos fuertes son el HCl o ácido clorhídrico, el H_2SO_4 o ácido sulfúrico, el HF o ácido fluorhídrico, etc. Como bases fuertes tenemos la sosa o hidróxido de sodio (NaOH), la potasa o hidróxido de potasio (KOH) y la solución de amoniaco o hidróxido de amonio (NH_4OH). Recordemos que una medida de la acidez o la basicidad se puede dar en función del pH (potencia de hidrógeno). Valores de pH elevados (10 a 14) son para bases fuertes, el valor de 7 corresponde a la neutralidad (agua destilada y deionizada), y valores bajos (1 a 4) son para los ácidos fuertes.

En una reacción en solución, algunas de estas especies pueden estar presentes y jugar un papel como catalizadores, según el tipo de reacción. Cuando alguna reacción es catalizada por el ión (H^+ o H_3O^+) se le llama catálisis ácida; por el contrario, cuando el ión (OH^-) es el catalizador se le llama catálisis básica. Para poner en evidencia esta dependencia es suficiente llevar a cabo experimentos en los cuales se trabaje con cantidades crecientes de ácido o de

base, y la reacción debe seguir un aumento de velocidad lineal con la concentración de ácido o de base. En términos cinéticos esto se escribe:

$$\text{Velocidad observada} = k_0 + k[H_30^+] + [H_3O^+], \text{ para el ácido}$$

$$\text{Y velocidad observada} = k'_0 + k[OH^-]\ [OH^-], \text{ para la base}$$

En estas dos ecuaciones ko representa la velocidad de la reacción en ausencia de especies catalíticas.

Cuando la ley de velocidad de una reacción catalizada en solución acuosa depende únicamente de las concentraciones de iones hidronio y oxhidrilo representados por $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$, respectivamente, se dice que las reacciones son ejemplos de *catálisis específica*.

En la actualidad, a la luz de las teorías modernas sobre electrolitos ha sido reconocido que las moléculas no disociadas contribuyen también al efecto catalítico. Tales reacciones se rigen por la teoría de la *catálisis ácido-base general.* De la misma forma en que se escribieron las ecuaciones de velocidad para el H^+ o el OH^- se pueden escribir ecuaciones para la molécula de ácido (AH) y la de base (BOH):

$$\text{‘velocidad observada} = k_0 + k_{AH}\ [AH] \text{ para el ácido, y}$$

$$\text{‘velocidad observada} = k'_0 + k_{BOH}\ [BOH] \text{ para la base.}$$

Si tenemos una reacción en la que no sabemos cuál es la especie catalítica, podemos llevar a cabo experimentos para determinar la contribución de cada especie en solución, lo que en la práctica corresponde a cambiar el pH de la reacción.

Se puede proponer que tenemos una ecuación general de velocidad que agrupa a todas las especies:

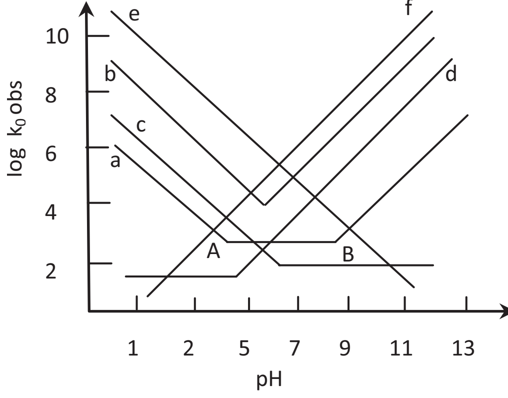
$$\text{velocidad} = k_0 + k_{H3O} + [H_30^+] + k_{0H^-}\ [OH^-] + k_{AH}\ [AH] + k_{BOH}\ [BOH]$$

de la que evaluaremos los términos por separado.

El valor de k_0 se determina frecuentemente por la habilidad que el solvente (agua) tiene para catalizar la reacción. Para evaluar las constantes de velocidad de la ecuación II, se hacen experimentos en condiciones tales que algunos de los términos de la ecuación II sean despreciables. De esta manera, variaciones sistemáticas de [HA], $[A^-]$, $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, etc., conducen a la evaluación de cada constante de velocidad.

Por ejemplo, si trabajamos en condiciones ácidas (pH<7) utilizando un ácido fuerte (totalmente disociado) y cuyo anión no interfiera apreciablemente, la ecuación II toma la forma:

$$k_{obs} = k_o + k_{H3O} + [H_30^+] \quad \text{III}$$



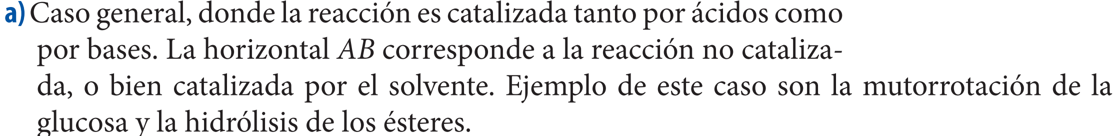
Cuando la reacción es catalizada únicamente por una base (PH>7), la ecuación II se transforma en:

$$k_{obs} = k_o + k_{0H^-}[OH^-]\ \ IV$$

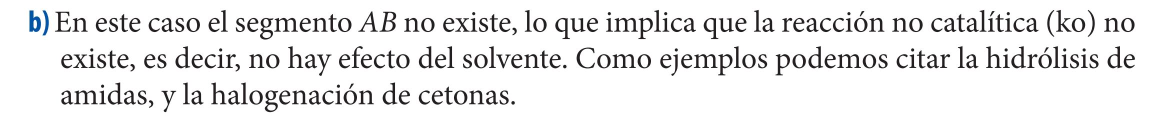
El comportamiento de estos experimentos puede ser representado gráficamente en un diagrama de pH contra log de la velocidad, como se muestra en la gráfica.

Dependencias típicas de constantes de velocidad de reacciones catalizadas por ácidos o bases, en función de la concentración de protones.

a) Caso general, donde la reacción es catalizada tanto por ácidos como por bases. La horizontal *AB* corresponde a la reacción no catalizada, o bien catalizada por el solvente. Ejemplo de este caso son la mutorrotación de la glucosa y la hidrólisis de los ésteres.



b) En este caso el segmento *AB* no existe, lo que implica que la reacción no catalítica (ko) no existe, es decir, no hay efecto del solvente. Como ejemplos podemos citar la hidrólisis de amidas, y la halogenación de cetonas.



c) y **d)** Reacciones catalizadas únicamente por ácidos (c) o bases (d). Ejemplos para (c): la hidrólisis de orto-sales y (d) hidrólisis de B-lactonas.

e) y **f)** El mismo caso de (c) y (d), sólo que en ausencia de la influencia del solvente, ejemplos: la hidrólisis del éster diazoacético y la polimerización de nitrosoacetonamina.

En los casos en que existe catálisis específica por el protón o el oxhidrilo se ha propuesto que el mecanismo catalítico comprende la transferencia de esos iones a las moléculas de reactivo, de forma similar a como se transfieren en presencia de agua.

Por ejemplo, para un ácido su ecuación de disociación sería:

$$AH + H_2O \overset{KA}{\Leftrightarrow} H_3O^+ + A^-$$

En esta ecuación la constante de equilibrio K_A, también llamada de disociación, es una medida de la facilidad de ceder el protón; la constante está definida por la ley de acción de masas o de equilibrio dinámico como:

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

De manera que, mientras más se disocia el ácido AH, mayor es la constante, y mayor la fuerza ácida.

De forma similar para el caso de una base tendremos una constante de equilibrio K_B que representará la fuerza básica.

La confirmación del mecanismo catalítico como una transferencia iónica de especies H^+ u OH^- del catalizador a los reactivos se estableció por los experimentos de Brönsted, que de-

mostraron que, para diferentes reacciones, una sola ecuación relaciona la velocidad con la fuerza ácida o básica.

La ecuación de Brönsted tiene la forma

$$k_{HA} = G_A k^a{}_A$$

donde *Ga* y *β* son constantes, pudiendo *a* tomar valores de 0 a 1.

De manera similar, para una reacción catalizada por una base tenemos:

$$k_B = G_B K_B^{\beta} = G_B \left(\frac{1}{k_A}\right)^{\beta}$$

donde k_B, G_B y *a* son constantes que dependen del sustrato, es decir, del reactivo y del solvente. Muchos experimentos han mostrado que las relaciones de Brönsted, sin ser completamente generales, dan cuenta de gran número de hechos experimentales que abarcan un gran intervalo de valores constantes de disociación en diferentes solventes.

En años más recientes, el término catálisis homogénea se ha aplicado específicamente al uso en solución de ciertos compuestos organometálicos, en los que un átomo central está rodeado por átomos o moléculas dispuestas en un patrón regular.

Estos átomos o moléculas se denominan Ligandos, y, en función de su naturaleza química, el átomo central al que rodean puede estar en un estado de valencia positiva, negativa o cero. En solución, estos compuestos pueden presentar diferentes estructuras en equilibrio, las cuales pueden tener reactividades diferentes, pero dado que todas las especies se encuentran disueltas en el medio de reacción, es difícil poder establecer por separado su influencia catalítica.

Las reacciones que tienen interés industrial son principalmente la hidroformilación, la carbonilación y la polimerización. Los catalizadores homogéneos son también efectivos para hidrogenaciones e isomerizaciones. Un proceso desarrollado recientemente sintetiza ácido acético (CH_3COOH) a partir del metanol (CH_3OH) y CO, utilizando un complejo de rodio activado por HI, que cataliza la reacción llamada de inserción

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$$

Al utilizar este complejo de rodio las condiciones de reacción son más suaves, 150 a 200°C de temperatura y presiones de 1 a 4 MPa. Antes se usaba un catalizador de cobalto que operaba a presiones más elevadas de 20 a 30 MPa y temperaturas de 230°C.

Otro ejemplo de reacciones catalizadas en fase homogénea involucra sistemas Redox (reducción-oxidación). El proceso llamado Wacker para oxidar etileno a acetaldehído es un buen ejemplo. La reacción se lleva a cabo en una solución acuosa que contiene cloruro de paladio y cloruro cúprico. La especie catalítica es el ión Pd2*. Las reacciones que se efectúan son las siguientes:

$$C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + Pd° + 2HCl$$

Esta reacción es el paso catalítico de oxidación en el cual el cloruro de paladio oxida al etileno, pero se reduce el mismo a paladio cero. Por lo tanto, se requiere regenerar el Pd2*, por lo que se introduce la siguiente etapa:

$$2CuCl_2 + Pd° \xrightarrow{H_2O} 2CuCl + PdCl_2$$

El mayor potencial de oxidación del paladio (Pd°) hace que tome cloro del cloruro cúprico, generando cloruro cuproso. Sin embargo, la presencia de cloruro cúprico también tiene un efecto catalítico sobre el etileno y da lugar a la etapa:

$$C_2H_4 + 2CuCl_2 + H_2O \xrightarrow{PdCl_2} CH_3CHO + 2CuCl + 2HCl$$

Finalmente, se debe regenerar el cloruro cúprico en presencia del HCl:

$$2CuCl + 2HCl + 1/2O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

La reacción global se representa: $C_2H_4 + ½O_2 \rightarrow CH_3CHO$

La reacción I involucra la formación de un complejo de paladio intermediario con el etileno.

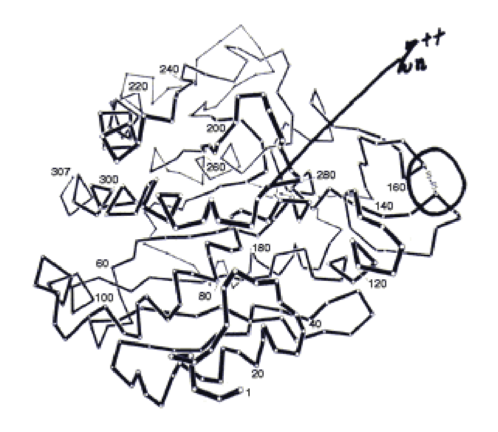
A priori no existen lineamientos que ayuden a indicar cuando un proceso catalítico homogéneo en fase líquida será más económico que un proceso catalítico heterogéneo en fase gas para un mismo producto de reacción. Algunos factores como la selectividad, el control mismo de la reacción y la separación de productos y catalizador se toman en cuenta para decidir uno u otro proceso.

Catálisis enzimática

Las reacciones químicas que ocurren en los *sistemas vivientes* son tan variadas como complejas. Sin embargo, la naturaleza provee velocidades de reacción en condiciones por demás suaves, que harían avergonzar al mejor químico. La mayoría de las reacciones que ocurren en los sistemas vivos son catalizadas por proteínas conocidas con el nombre de *enzimas*. Cientos de enzimas han sido aisladas y probablemente existen cientos de miles en la naturaleza. Su estructura es muy compleja, y puede ser representada como se muestra en la figura.

Las enzimas reciben su nombre en función de su actividad específica, así, por ejemplo, la enzima “ureasa” cataliza con eficiencia la hidrólisis de la urea, las proteasas actúan sobre las proteínas, las amidasas sobre las amidas, etc. Todas las enzimas, desde el punto de vista químico, son proteínas, pero pueden asociarse con sustancias no proteínicas llamadas coenzimas o grupos prostéticos, que son esenciales para la acción de la enzima. A veces las enzimas son inactivas catalíticamente si no se encuentran en presencia de ciertos iones metálicos. A la luz de muchos estudios se ha logrado establecer que no toda la molécula de proteína presenta actividad catalítica, sino únicamente una región relativamente pequeña, la cual se denomina *centro activo.* Los mecanismos de reacción de las enzimas son muy complejos, ya que implican un número de etapas elementales que pueden incluir, cada una,

interacciones complejas entre varios grupos de las moléculas de la enzima y el sustrato. En las reacciones catalizadas por enzimas las velocidades de reacción, así como los mecanismos, son afectados por cambios en la concentración, el pH y la temperatura.



Estructura cristalina de la carboxipeptidasa A

En la elucidación de los mecanismos de reacción de las enzimas, y principalmente aquellas que involucran un ión-metálico o metaloenzimas, se requiere conocer: 1) la afinidad de los reactantes, las coenzimas y los cofactores; 2) las constantes de velocidad para cada paso; 3) las relaciones geométricas tridimensionales entre los reactantes, las coenzimas en relación a los sitios catalíticamente importantes de la enzima; y 4) el mecanismo de cada paso, es decir, los arreglos atómicos y electrónicos. El mecanismo químico está determinado por el tipo de rompimiento y formación de enlaces que produce la enzima.

Se ha propuesto que las enzimas contienen en sus "centros activos" ácidos (AH) o bases (B), de manera que se puede calcular su fuerza ácida o básica. Así la pepsina, enzima que cataliza la hidrólisis de ciertos enlaces pépticos en el estómago, tiene un valor de fuerza ácida (pK) de 2.2. El único grupo orgánico que puede dar este valor es el $COOH^-$.También existen enzimas con carácter básico como la quimotripsina y la colinesterosa con un pK=7.2.

El hecho de que puedan existir esos dos tipos de grupos ácidos y básicos al mismo tiempo es posiblemente la explicación química del efecto selectivo observado en la catálisis por enzimas, ya que el ataque simultáneo por las dos especies, ácida y básica, debe traducirse en una mejoría muy notable de la velocidad y la selectividad, con un mecanismo que podría llamarse de "estira y afloja". El equivalente en catálisis heterogénea podría ser un mecanismo bifuncional (que comprende dos funciones con dos tipos de sitios diferentes), con la salvedad de que en la enzima los dos activos pueden actuar sobre la misma molécula al mismo tiempo y en la heterogénea esto no es posible.

La complejidad de la estructura de las enzimas se puede comprender al observar la estructura básica de la carboxipeptidosa A, que es una molécula relativamente simple con un peso molecular de 36 400 (existen enzimas de peso molecular de 600 000); su estructura, obtenida por microscopía electrónica, se muestra en la figura.

La enzima es ligeramente elipsoidal de dimensiones 50 × 42 × 38 Angstroms. En esta estructura se puede ver un enlace azufre-azufre en el extremo derecho, y un átomo de zinc (Zn^{2+}) en el centro, alrededor del cual se sitúa el "sitio activo". El ión Zn^{2+} es absolutamente esencial para la actividad enzimática de la carboxipeptidosa A. Sin embargo, se puede cambiar ese ión por otros iones metálicos como Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, etc., transformando tanto la actividad como la selectividad de la enzima.

Las velocidades de las reacciones catalizadas por enzimas son en general proporcionales a la primera potencia de la concentración de la enzima (son de primer orden respecto de la enzima). Sin embargo, es frecuente encontrar una dependencia de la concentración del sustrato (sobre el que actúa la enzima), como se muestra en la siguiente figura. La velocidad varía linealmente con la concentración de sustrato a concentraciones bajas (primer orden respec-

to del sustrato) y se hace independiente de la concentración de éste (orden cero) a concentraciones elevadas. Este tipo de comportamiento es explicado por Michaelis y Menten en función del mecanismo siguiente:

1. Interacción de la enzima con el sustrato (reactivo), para formar un complejo intermediario.

$$E + S \underset{k-1}{\overset{k1}{\Leftrightarrow}} ES$$

2. Descomposición del complejo intermediario para producir los productos y regenerar la enzima.

$$ES \xrightarrow{k2} E + P$$

E es la enzima, S el sustrato, ES un complejo y P es el producto. Cuando se aplica el tratamiento cinético denominado del estado estacionario, en el que se asume que la concentración del complejo intermediario es constante, obtenemos:

$$k_1[E]\,S - k_{-1}\,[ES] - k_2[ES] = 0 \qquad \textbf{I}$$

Si la concentración total de la enzima $[E]_0$ es igual a la suma de la concentración en enzima libre [E], más la concentración de enzima que forma el complejo [ES]:

$$[E]_0 = [E] + [ES] \qquad \textbf{II}$$

Introduciendo [E] de la ecuación **II** en la ecuación **I**, tenemos:

$$k_1\,([E]_0 - [ES])\,[S] - (k_1 + k_2)[ES] = 0$$

De donde podemos calcular la concentración de enzima que forma el complejo

$$[ES] = \frac{k_1[E_0][S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

Se asume que la etapa determinante de la reacción es la descomposición del complejo, entonces la velocidad de la reacción es $v=k_2$[ES], en donde se sustituye [ES]

$$v = \frac{k_2 k_1[E_0][S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

que reordenando resulta:

$$v = \frac{k_2[E_0][S]}{k_m + [S]} \qquad \textbf{III}$$

Donde $k_m = \dfrac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ se denomina constante de Michaelis.

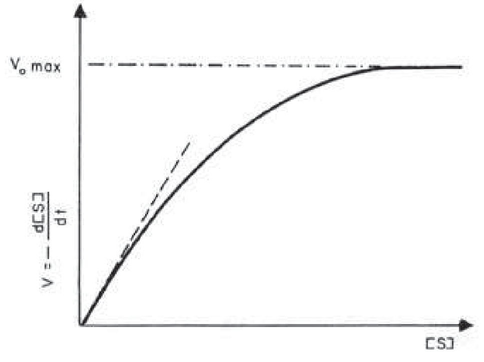
De la ecuación **III** se deduce que cuando [S] es suficientemente pequeña,

$$v = \frac{k_2[E_0][S]}{k_m + [S]}$$

lo que indica primer orden respecto de la concentración del sustrato. Por el contrario, cuando [S] es mucho mayor que k_m

$$v = k_2 [E_o]$$

y la cinética es orden cero respecto del sustrato. En ambos casos, el orden es b>1 para la concentración de la enzima. La ecuación **III** da cuenta, entonces, del comportamiento observado en la siguiente figura.



Variación de la velocidad en función del pH, para una reacción enzimática

Muchas reacciones obedecen la *ley de Michaelis* (ecuación **III**), sin embargo, el mecanismo queda aún en duda, ya que a través de otro mecanismo complejo es posible llegar a la misma ecuación cinética.

El efecto del cambio de pH en las velocidades de las reacciones catalizadas por enzimas se puede observar en la siguiente figura. Se tiene un máximo y la primera explicación de este hecho la presentó Michaelis. La idea básica es que el centro activo de la enzima puede existir en tres estados de ionización según la fuerza ácida:

$$EH_2 \overset{kb}{\Leftrightarrow} EH \overset{ka}{\Leftrightarrow} E$$

Las constantes de disociación se representan por *kb* y *ka*. Cada una de las tres formas de la enzima puede interaccionar con el sustrato:

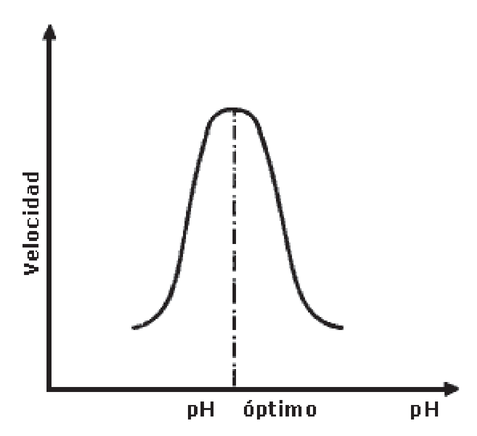
$$EH_2 \overset{kb}{\Leftrightarrow} EHS \overset{ka}{\Leftrightarrow} ES$$

Si se postula que sólo EHS puede generar productos, el esquema de reacción queda entonces:

EH_2	$\Leftrightarrow$	EH	E		
		$\Updownarrow$		$\Updownarrow$	
EH_2S			EHS	$\Leftrightarrow$	ES
			$\downarrow$	k_2	
			EH	+ P	

Así, en solución ácida, la enzima estará en la forma EH_2 y con el reactivo constituirá el complejo EH_2; este complejo se descompone para crear otro complejo EHS, el cual, a su vez, se descompone para dar los productos, y luego entonces la velocidad será pequeña. Si la solución es básica, predominan las formas E y ES, y la velocidad será también mínima. A cierto pH intermedio, llamado pH óptimo, se observará la concentración máxima de EHS y será por lo tanto el máximo de la velocidad.

Los estudios sobre velocidades de reacciones catalizadas por enzimas a diversos valores de concentraciones y pH han permitido obtener los valores de las constantes de disociación *ka, kb*, *k'a y k'b*. Las dos primeras corresponden a información sobre la naturaleza del centro activo. Por ejemplo, la pepsina, enzima que cataliza la hidrólisis de ciertos enlaces peptídicos en el estómago tiene un pK = 2.2, es el único grupo orgánico conocido que puede dar este valor al grupo carboxilo (-COOH), de donde se concluye que trabaja en condiciones muy ácidas, equivalentes a las de un ácido acético (principal constituyente del vinagre).



Dependencia típica de la velocidad de una reacción enzimática como función del sustrato S

Los valores de *k'a* y *k'b* proporcionan información respecto de la forma en que los grupos ionizantes del centro activo tienen interacción con el sustrato.

La influencia de la temperatura en la velocidad suministra información valiosa acerca de los mecanismos enzimáticos. Sin embargo, una complicación surge del hecho de que las enzimas por sí mismas experimentan un proceso de desactivación que tiene una energía de desactivación muy alta, por lo que a 35°C o más (depende de la enzima) se puede observar una desactivación muy rápida. Por ello, es frecuente encontrar que las velocidades catalizadas por enzimas pasan por un máximo al ir subiendo la temperatura. A 60°C, por ejemplo, muchas propiedades de la enzima se alteran, algunas de ellas irreversiblemente. Estos cambios se conocen con el nombre de *desnaturalización* y son los responsables del decrecimiento de la actividad de la enzima.

Reacción	*Catalizador*	*T° C*	*k*	k_0	*Ea* Kcal/mol
Hidrólisis de la urea	H_3O^+	62.0	7.4×10^{-7}	1.8×10^{10}	24.6
“	ureasa	20.8	5.0×10^{6}	1.7×10^{13}	06.8
Hidrólisis de trifosfato de adenosina	H_3O^+	40.0	4.7×10^{-6}	2.4×10^{9}	21.2
“	miosina	25.0	8.2×10^{6}	1.6×10^{22}	21.1
Descomposición del H_2O_2	Fe^{++}	22.0	56	1.8×10^{9}	10.1
“	catalasa	22.0	3.5×10^{7}	6.4×10^{8}	01.7

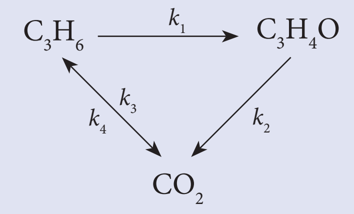
Efecto catalítico de algunas enzimas para diferentes reacciones

En la tabla se dan los valores de las constantes de velocidad, energías de activación y factores preexponenciales de tres reacciones catalizadas por enzimas, y se incluyen a título de comparación los valores de otros catalizadores.

Problemas resueltos (mecanismos)

Problema 1

La oxidación del propileno se produce de acuerdo al siguiente esquema:



Si se considera que todas las reacciones son de primer orden, encuentre:

a) La velocidad global de descomposición del propileno

b) La velocidad global de formación de la acroleína (C_3H_4O)

Solución:

Si descomponemos

$$C_3H_6 \xrightarrow{k_1} C_3H_4O$$

$$C_3H_4O \xrightarrow{k_2} CO_2$$

$$C_3H_6 \xrightarrow{k_3} CO_2$$

$$CO_2 \xrightarrow{k_4} C_3H_6$$

a) $\boxed{r_{C_3H_6} = -(k_1 + k_3)C_{C_3H_6} + k_4 C_{CO_2}}$

b) $\boxed{r_{C_3H_4O} = k_1 C_{C_3H_6} - k_2 C_{C_3H_4O}}$

Problema 2

La descomposición del compuesto "A" procede de acuerdo al siguiente esquema. Encuentre una expresión cinética para cada compuesto, considerando que todas las reacciones son de primer orden.

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R \qquad A \xrightarrow{k_4} S \qquad R \xrightarrow{k_3} S$$

Solución:

Descomposición:

$$\gamma_A = -k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_R^{n_2} - k_4 C_A^{n_4}$$

$$\gamma_S = k_4 C_A^{n_4} + k_3 C_R^{n_3}$$

$$\gamma_R = k_1 C_A^{n_1} - k_2 C_R^{n_2} - k_3 C_A^{n_4}$$

Si $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = 1$

$$\boxed{\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_4) C_A + k_2 C_R}$$

$$\boxed{\frac{dC_R}{dt} = -(k_2 + k_3) C_R + k_1 C_A}$$

$$\boxed{\frac{dC_S}{dt} = k_4 C_A + k_3 C_R}$$

Problema 3

La reacción catalítica en fase líquida: $A + B \longrightarrow R + P + S$ se conduce mediante el siguiente mecanismo:

$$A + C \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A^* + P$$

$$A^* + B \xrightarrow{k_1} R + B^* \qquad C = \text{catalizador}$$

$$B^* \xrightarrow{k_1} S + C$$

Al utilizar un exceso de concentración del reactivo B y una concentración de catalizador de .1M, se hallaron los siguientes datos experimentales:

C_A (mol/L)	0.27	0.1831	0.135	0.0729
t (min)	0	30	53	100

Encuentre la expresión cinética de la reacción a partir del mecanismo, y demuestre si esta ecuación representa satisfactoriamente los datos experimentales bajo las condiciones indicadas.

Solución:

$$A + C \xrightarrow{k_1} A^* + P$$

$$A^* + P \xrightarrow{k_2} A + C$$

$$A + B \xrightarrow{k_3} R + B^*$$

$$B^* \xrightarrow{k_4} S + C$$

$r_A = -k_1 C^A Cc + k_2 C_A^* Cp \Rightarrow (1)$ $\qquad$ $r_A^* = k_1 C_A C_C - k_2 C_A^* C_P - k_3 C_A^* C_B = 0$

$$C_A^* = \frac{k_1 C_A Cc}{k_2 Cp + k_3 C_B} \Rightarrow (2)$$

Sustitución de (2) en (1):

$$r_A = -k_1 C_A Cc + k_2 Cp\left(\frac{k_1 C_A Cc}{k_2 Cp + k_3 C_B}\right) = -k_1 C_A C_C + \frac{k_1 k_2 C_A C_C C_P}{k_2 C_P + k_3 C_B}$$

$$-r_A = \frac{-\cancel{k_1 k_2 C_A C_C C_P} - k_1 k_3 C_A C_B C_C + \cancel{k_1 k_2 C_A C_C C_P}}{k_2 C_P + k_3 C_B}$$

$$r_A = \frac{-k_1 k_3 C_A C_B Cc}{k_2 Cp + k_3 C_B} \quad \therefore \quad -r_A = \frac{k_1 k_3 C_A C_B Cc}{k_2 Cp + k_3 C_B}$$

Si hay exceso de B:

$$-r_A = \frac{k_1 k_3 C_A C_B Cc}{\cancel{k_2 Cp} + k_3 C_B} = \frac{k_1 \cancel{k_3} C_A \cancel{C_B} Cc}{\cancel{k_3 C_B}} \therefore -r_A = k_1 C_A C_C$$

De acuerdo con la ecuación: $-r_A = k_1 C_A Cc$ siendo C_C = cte

$-r_A = k\ C_A$ orden 1 C_{A0} =0.27

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \Rightarrow -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k\int_0^t dt \therefore k = \frac{1}{t}\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$$

C_A	t		$k = (1/t)\ \ln(C_{A0}/C_A)$
0.27	0	Obtención de k	
0.1831	30		0.01295
0.135	53		0.01307
0.0729	100		0.01309

k = 0.01304 min.$^{-1}$

El mecanismo respeta los datos

Problema 4

La descomposición del compuesto "A" procede de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

$$A \xrightarrow{k_1} R^* + S^*$$

$$S^* + A \xrightarrow{k_2} B + T^*$$

$$T^* \xrightarrow{k_3} C + S^*$$

$$S^* + T^* \xrightarrow{k_4} D$$

Demuestre que la ecuación de rapidez para la descomposición de "A" es de primer orden.

Solución:

$$A \xrightarrow{k_1} R^* + S^*$$

$$S^* + A \xrightarrow{k_2} B + T^*$$

$$T^* \xrightarrow{k_3} C + S^*$$

$$S^* + T^* \xrightarrow{k_4} D$$

$$\gamma_A = -k_1 C_A - k_2 C_S{}^* C_A \Rightarrow a)$$

$$\gamma_S{}^* = k_1 C_A - k_2 C_S{}^* C_A + k_3 C_T{}^* - k_4 C_S{}^* C_T{}^* = 0 \Rightarrow b)$$

$$\gamma_T{}^* = k_2 C_S{}^* C_A - k_3 C_T{}^* - k_4 C_{S^*}{}^* C_T{}^* = 0 \Rightarrow c)$$

$$\gamma_R{}^* = k_1 C_A = 0 \Rightarrow d)$$

Despejar $C_S{}^*$ de *b)*

$$C_{S^*} = \frac{k_1 C_A + k_3 C_{T^*}}{k_2 C_A + k_4 C_{T^*}} \Rightarrow (1)$$

Despejar $C_T{}^*$ de *c)*

$$C_T{}^* = \frac{k_2 C_S{}^* C_A}{k_3 + k_4 C_S{}^*} \Rightarrow (2)$$

Sustitución de (2) en (1):

$$C_{S^*} = \frac{k_1 C_A + k_3\left[\dfrac{k_2 C_{S^*} C_A}{k_3 + k_4 C_{S^*}}\right]}{k_2 C_A + k_4\left[\dfrac{k_2 C_{S^*} C_A}{k_3 + k_4 C_{S^*}}\right]}$$

$$k_2 C_{S^*} C_A + k_4 C_{S^*}\left[\frac{k_2 C_{S^*} C_A}{k_3 + k_4 C_{S^*}}\right] = k_1 C_A + k_3\left[\frac{k_2 C_{S^*} C_A}{k_3 + k_4 C_{S^*}}\right]$$

$$\left(k_2 C_{S^*} C_A\right)\left(k_3 + k_4 C_{S^*}\right) + k_2 k_4 C_{S^*}^2 C_A = k_1 C_A\left[k_3 + k_4 C_{S^*}\right] + k_2 k_3 C_{S^*} C_A$$

$$k_2 k_3 C_{S^*} \not{C}_A + k_2 k_4 C_{S^*}^2 \not{C}_A + k_2 k_4 C_{S^*}^2 \not{C}_A = k_1 k_3 \not{C}_A + k_1 k_4 \not{C}_A C_{S^*} + k_2 k_3 C_{S^*} \not{C}_A$$

$$2k_2k_4C_S^2{}^* - k_1k_4C_S{}^* - k_1k_3 = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0 \Rightarrow x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$x = C_S^*$
$a = 2k_2k_4$
$b = -k_1k_4$
$c = -k_1k_3$

$$C_S{}^* = \frac{k_1k_4 \pm \sqrt{(-k_1k_4)^2 - 4(2k_2k_4)(-k_1k_3)}}{2(k_2k_4)}$$

$Cs^* = k_5$

Sustitución en (a):

$$\gamma_A = -k_1C_A - k_2(k_5)C_A$$

$$-r_A = (-k_1 - k_2k_5)C_A \ \text{si} \Rightarrow k = (-k_1 - k_2k_5)$$

$r_A = kC_A$ sí es de primer orden.

Problema 5

La reacción de descomposición azometano (AZO) presenta las siguientes observaciones experimentales:

a) A altas concentraciones de (AZO) la reacción es de primer orden.

b) A bajas concentraciones de (AZO) la reacción es de segundo orden.

Se cree que el mecanismo de esta reacción es:

$$2(AZO) \Leftrightarrow AZO + AZO^*$$

$$AZO^* \rightarrow N_2 + C_2H_{10}$$

Donde AZO^* es un intermedio muy reactivo. Diga si este mecanismo cumple con las observaciones cinéticas encontradas.

$$2AZO \xrightarrow{k_1} AZO + AZO^*$$

$$AZO + AZO^* \xrightarrow{k_2} 2AZO$$

$$AZO^* \xrightarrow{k_3} N_2 + C_2H_{10}$$

$$\gamma_{AZO} = -2k_1C_{AZO}^2 + k_1C_{AZO}^2 - k_2C_{AZO}C_{AZO}^* + 2k_2C_{AZO}C_{AZO}^*$$

$$\gamma_{AZO} = -k_1C_{AZO}^2 + k_2C_{AZO}C_{AZO}^* \Rightarrow (1)$$

$$\gamma_{AZO}^* = k_1C_{AZO}^2 - k_2C_{AZO}C_{AZO}^* - k_3C_{AZO}^* = 0$$

$$k_1C_{AZO}^2 = k_2C_{AZO}C_{AZO}^* + k_3C_{AZO}^*$$

$$k_1C_{AZO}^2 = C_{AZO}^*(k_2C_{AZO} + k_3)$$

$$C_{AZO}^* = \left[\frac{k_1C_{AZO}^2}{k_2C_{AZO} + k_3}\right] \Rightarrow (3)$$

Sustitución de (3) en (1):

$$r_{AZO} = -k_1C_{AZO}^2 + k_2C_{AZO}\left[\frac{k_1C_{AZO}^2}{k_2C_{AZO} + k_3}\right] = -k_1C_{AZO}^2 + \left[\frac{k_1k_2C_{AZO}^3}{k_2C_{AZO} + k_3}\right]$$

$$r_{AZO} = \frac{\cancel{-k_1k_2C_{AZO}^3} - k_1k_3C_{AZO}^2 + \cancel{k_1k_2C_{AZO}^3}}{k_2C_{AZO} + k_3}$$

$$\gamma_{AZO} = \frac{-k_1k_3C_{AZO}^2}{k_2C_{AZO} + k_3}$$

Si $C_{AZO} \rangle\rangle\rangle$

$$\gamma_{AZO} = \frac{-k_1k_3C_{AZO}^2}{k_2C_{AZO} + k_3} = -\frac{k_1k_3C_{AZO}^2}{k_2C_{AZO}}$$

$$\boxed{\gamma_{AZO} = \frac{-k_1k_3}{k_2}C_{AZO} = (k_{global})C_{AZO}}$$

Primer orden: Si cumple.

Si $C_{AZO} \langle\langle\langle$

$$\gamma_{AZO} = \frac{-k_1k_3C_{AZO}^2}{k_2C_{AZO} + k_3}$$

$$\gamma_{AZO} = \frac{-k_1k_3C_{AZO}^2}{k_3}$$

$$\boxed{r_{AZO} = -k_1C_{AZO}^2}$$

Segundo orden: Sí cumple.

Problema 6

Para la descomposición térmica del reactivo "*A*" se ha propuesto el siguiente mecanismo de reacción:

$$A \xrightarrow{k_1} R^* + S$$

$$R^* \xrightarrow{k_2} D^* + E$$

$$D^* + A \xrightarrow{K_3} F + R^*$$

$$2R \xrightarrow{k_4} G + H$$

¿Cuál es la ecuación cinética que corresponde al mecanismo de la propuesta?

Solución:

$$\gamma_A = -k_1 C_A - k_3 C_D{}^* C_A \Rightarrow (1)$$

$$\gamma_D{}^* = k_2 C_R{}^* - k_3 C_D{}^* C_A = 0 \Rightarrow a)$$

$$\gamma_R{}^* = k_1 C_A - k_2 C_R{}^* + k_3 C_D{}^* C_A - 2k_4 C_R^2{}^* = 0 \Rightarrow b)$$

Suma de *a) + b)* $\cancel{k_2 C_R{}^*} - \cancel{k_3 C_D{}^* C_A} + k_1 C_A - \cancel{k_2 C_R{}^*} + \cancel{k_3 C_D{}^* C_A} - 2k_4 C_R^2{}^*$

$$k_1 C_A = 2k_4 C_R^2{}^*$$

$$C_R{}^* = \left[\frac{k_1 C_A}{2k_4}\right]^{0.5} \Rightarrow (2)$$

Sustitución de (2) en (*a*):

$$k_2\left[\frac{k_1 C_A}{2k_4}\right]^{0.5} = k_3 C_D{}^* C_A \Rightarrow C_D{}^* = \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{0.5} \frac{C_A^{0.5}}{C_A}\frac{k_2}{k_3}$$

$$C_D{}^* = \frac{k_2}{k_3}\left[\frac{k_1}{2k_4}\right]^{0.5} \frac{1}{C_A^{0.5}} \Rightarrow (3)$$

Sustitución de (3) en (1):

$$\gamma_A = -k_1 C_A - \cancel{k_3} C_A \left[\frac{k_2}{\cancel{k_3}}\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{0.5} \frac{1}{C_A^{0.5}}\right] \qquad r_A = -k_1 C_A - k_2 C_A^{0.5}\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{0.5}$$

$$\boxed{\gamma_A = -k_1 C_A - \frac{k_1^{0.5} k_2}{\sqrt{2k_4}} C_A^{0.5}}$$

Problema 7

Para la reacción $3A + C \rightarrow S + E + F + G$ se propone el siguiente mecanismo:

$$2A \xrightarrow{k_1} R^* + S$$

$$C + R^* \xrightarrow{k_2} D^* + E$$

$$R^* + A \xrightarrow{k_3} F + D^*$$

$$2D^* + R^* \xrightarrow{k_4} G$$

Encuentre la ecuación cinética correspondiente a este mecanismo respecto del reactivo "A", si se ha observado experimentalmente que $k_1 >> k_2$ y $k_3 >> k_2$

Solución:

$$\gamma_A = -2k_1C_A^2 - k_3C_R{}^*C_A \Rightarrow (1)$$

$$\gamma_R{}^* = k_1C_A^2 - k_2C_CC_R{}^* - k_3C_R{}^*C_A - k_4C_D^2{}^*C_R{}^* = 0 \Rightarrow (2)$$

$$\gamma_D{}^* = k_2C_CC_R{}^* + k_3C_R{}^*C_A - 2k_4C_D^2{}^*C_R{}^* = 0 \Rightarrow (3)$$

Despeje $C_D^2{}^*$ de (3):

$$C_D^2{}^* = \frac{C_R{}^*\left[k_2C_C + k_3C_A\right]}{2k_4C_R{}^*} = \frac{k_2C_C + k_3C_A}{2k_4} \Rightarrow (4)$$

Sustitución en (4) en (2):

$$k_1C_A^2 - k_2C_CC_R{}^* - k_3C_R{}^*C_A = k_4C_R{}^*\left[\frac{k_2C_C + k_3C_A}{2k_4}\right]$$

$$2\left[k_1C_A^2 + C_R{}^*\left(-k_2C_C - k_3C_A\right)\right] = C_R{}^*\left[k_2C_C + k_3C_A\right]$$

$$2k_1C_A^2 - 2k_2C_CC_{R^*} - 2k_3C_AC_{R^*} - k_2C_CC_{R^*} - k_3C_AC_{R^*} = 0$$

$$2k_1C_A^2 = C_R{}^*\left[2k_2C_C + 2k_3C_A + k_2C_C + k_3C_A\right] = C_R{}^*\left(3k_2C_C + 3k_3C_A\right)$$

$$C_R{}^* = \frac{2k_1C_A^2}{3k_2C_C + 3k_3C_A} \Rightarrow (5)$$

Sustitución de (5) en (1):

$$\gamma_A = -2k_1C_A^2 - k_3C_A\left[\frac{2k_1C_A^2}{3k_2C_C + 3k_3C_A}\right]$$

$$\gamma_A = \frac{-6k_1k_2C_A^2C_C - 6k_1k_3C_A^3 - 2k_1k_3C_A^3}{3k_2C_C + 3k_3C_A} = \frac{-6k_1k_2C_A^2C_C - 8k_1k_3C_A^3}{3k_2C_C + 3k_3C_A}$$

Si $k_1 >> k_2$ y $k_3 >> k_2$

$$\gamma_A = \frac{-6k_1k_2C_A{}^2C_C - 8k_1k_3C_A^3}{3k_2C_C + 3k_3C_A} = \frac{-8k_1k_3C_A^3}{3k_3C_A} = -\frac{8}{3}k_1C_A{}^2$$

Si $k = -\frac{8}{3}k_1 \therefore$ $\boxed{r_A = kC_A^2}$

Problema 8

El etano se obtiene a partir del metano de acuerdo con la reacción:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H_2$$

Encuentre la ecuación de rapidez para la aparición del etano con la base del siguiente mecanismo de reacción:

$$CH_4 \xrightarrow{k_1} CH_3{}^* + H^*$$

$$H^* + CH_4 \xrightarrow{k_2} CH_3{}^* + H_2{}^*$$

$$2CH_3{}^* \xrightarrow{k_3} C_2H_6$$

Solución:

$$\gamma_{C_2H_6} = k_3C^2_{CH_3}{}^* \Rightarrow (1)$$

$$\gamma_{CH_3}{}^* = k_1C_{CH_4} + k_2C_H{}^*C_{CH_4} - 2k_3C^2_{CH_3}{}^* = 0 \Rightarrow (2)$$

$$\gamma_H{}^* = k_1C_{CH_4} - k_2C_H{}^*C_{CH_4} = 0 \Rightarrow (3)$$

Despejar C_{H^*} de (3):

$$k_1C_{CH_4} = k_2C_H{}^*C_{H_4}$$

$$C_{H^*} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow (4)$$

Sustituir (4) en (2):

$$k_1C_{CH_4} + k_2\left(\frac{k_1}{k_2}\right)C_{CH_4} - 2k_3C^2_{CH_3}{}^* = 0$$

$$2k_1C_{CH_4} = 2k_3C^2_{CH_3}{}^*$$

$$C_{CH_3}{}^* = \sqrt{\frac{2k_1 C_{CH_4}}{2k_3}} \Rightarrow (5)$$

Sustitución de (5) en (1):

$$\gamma_{C_2H_6} = \cancel{k_3}\left(\frac{2k_1 C_{CH_4}}{2\cancel{k_3}}\right)^{0.5}$$

$$\boxed{r_{C_2H_6} = k_1 C_{H_4}}$$

Problema 9

El siguiente mecanismo se propone para la reacción entre el nitrito sódico y el oxígeno:

$$NO_2^- + O_2 \rightarrow NO_3^- + O^* \Rightarrow (1)$$
$$O^* + NO_2^- \rightarrow NO_3^- \Rightarrow (2)$$
$$O^* + O^* \rightarrow O_2 \Rightarrow (3)$$

a) Encuentre la ecuación cinética para la descomposición de $NO_2^-\left(-\gamma_{NO_2^-}\right)$.
b) Si se supone que la reacción (III) es mucho más lenta que la (II), descubra $\left(-\gamma_{NO_2^-}\right)$.

Solución:

$$NO_2^- + O_2 \rightarrow NO_3^- + O^* \Rightarrow (I)$$
$$O^* + NO_2^- \rightarrow NO_3^- \Rightarrow (II)$$
$$O^* + O^* \rightarrow O_2 \Rightarrow (III)$$

$$\gamma_{NO_2^-} = -k_1 C_{NO_2^-} C_{O_2} - k_2 C_O{}^* C_{NO_2^-} \Rightarrow (1)$$
$$\gamma_O{}^* = k_1 C_{NO_2^-} C_{O_2} - k_2 C_O{}^* C_{NO_2^-} - 2k_3 C_O^2{}^* = 0 \Rightarrow (2)$$

Si se supone que NO_3^- es intermediario.

$$\gamma_{NO_3^-} = k_1 C_{NO_2^-} C_{O_2} + k_2 C_O{}^* C_{NO_2^-} = 0 \Rightarrow (3)$$

Suma de (2) y (3):

$$k_1 C_{NO_2^-} C_{O_2} - \cancel{k_2 C_O{}^* C_{NO_2^-}} - 2k_3 C_O^2{}^* + k_1 C_{NO_2^-} C_{O_2} + \cancel{k_2 C_O{}^* C_{NO_2^-}} = 0$$

$$2k_1 C_{NO_2^-} C_{O_2} - 2k_3 C_O^2{}^* = 0$$

Despeje de C_O*

$$C_O{}^* = \sqrt{\frac{2k_1 C_{NO_2^-} C_{O_2}}{2k_3}} = \sqrt{\frac{k_1 C_{NO_2^-} C_{O_2}}{k_3}} \Rightarrow (4)$$

Sustitución (4) en (1):

$$\gamma_{NO_2^-} = -k_1 C_{[NO_2^-]} C_{O_2} - k_2 C_{[NO_2^-]} \left(\frac{k_1 C_{NO_2^-} C_{O_2}}{k_3} \right)^{0.5}$$

$$r_{NO_2^-} = -k_1 C_{(NO_2^-)} C_{O_2} - \frac{\sqrt{k_1}}{\sqrt{k_3}} k_2 C^{1.5}_{(NO_2^-)} C^{0.5}_{O_2}$$

$$\boxed{r_{NO_2^-} = -k_1 C_{(NO_2^-)} C_{O_2} - \frac{\sqrt{k_1 C_{O_2}}}{\sqrt{k_3}} k_2 C^{1.5}_{(NO_2^-)} \Rightarrow a)}$$

Si III << II

Aquí eliminamos la más rápida, puesto que el mecanismo se determina por las etapas más lentas.

Mecanismo:

$$NO_2^- + O_2 \xrightarrow{k_1} NO_3^- + O^* \Rightarrow (I)$$

$$O^* + O^* \xrightarrow{k_3} O_2 \Rightarrow (III)$$

$$\boxed{\gamma_{NO_2^-} = -k_1 C_{(NO_2^-)} C_{O_2} \Rightarrow b)}$$

Problemas propuestos (mecanismos)

Problema 1

La reacción de formación del NO: $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ es un proceso de combustión a temperaturas elevadas que procede por el siguiente mecanismo de reacción:

$$O_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2O$$

$$N_2 + O^* \xrightarrow{k_3} NO + N^*$$

$$O_2 + N^* \xrightarrow{k_4} NO + O^*$$

Encuentre una expresión para $\left(-\gamma_{N_2}\right)$ y $\left(-\gamma_{O_2}\right)$

$$\gamma_{N_2} = -k_3 C_{N_2}\left(\frac{k_1}{k_2} CO_2\right)^{0.5}$$

$$\gamma_{O_2} = \frac{-k_1^{0.5} k_3}{k_2^{0.5}} C_{N_2} C_{O_2}^{0.5}$$

Problema 2

Para la reacción $2A + B \rightarrow R$ se sugiere el mecanismo siguiente:

$$2A \underset{k2}{\overset{k1}{\rightleftarrows}} A_2{}^*$$

$$A_2{}^* + B \xrightarrow{k_3} R$$

Deduzca la expresión de velocidad para A y para R si $k_2 <<< k_3$

$$\gamma_A = -2k_1 C_A^2$$

$$r_R = k_1 C_A^2$$

Problema 3

Se plantea el siguiente procedimiento para la oxidación del amoniaco en presencia de CIO y a temperatura constante:

$$NH_3 + CIO \xrightarrow{k_1} NH_2{}^* + HOCI$$

$$NH_2{}^* + O_2 \xrightarrow{k_2} NO + H_2O$$

$$NH_2{}^* + O_2 \xrightarrow{k_3} HNO^* + OH$$

$$2HNO^* \xrightarrow{k_4} H_2O + N_2O$$

a) Obtenga una expresión de velocidad de formación de N_2O que contenga solamente las concentraciones de O_2, NH_3, y CIO y las constantes de velocidad de reacción.

b) Cuáles son los casos limitantes de esta expresión si $k_2 > k_3$, $k_3 > k_2$

$$\gamma_{N_2O} = \frac{k_1 k_3}{2(k_2 + k_3)} C_{NH_3} C_{CIO} \Rightarrow a)$$

$$\gamma_{N_2O} = \frac{k_1}{2} C_{NH_3} C_{CIO} \Rightarrow b)$$

$$\therefore r_{N_2O} = \frac{k_1 k_3}{2k_2} C_{NH_3} C_{CIO} \Rightarrow b)$$

Problema 4

La fotocloración del propano sucede por un mecanismo de reacción en cadena:

$Cl_2 \xrightarrow{k_1} 2Cl^*$	Inicio
$Cl^* + PrH \xrightarrow{k_2} Pr^* + HCl$	Propagación
$Pr^* + Cl_2 \xrightarrow{k_3} PrCl + Cl^*$	
$W + Cl^* \xrightarrow{k_4} \text{Productos finales}$	Terminación heterogénea

Donde PrH, Pr*, PrCl y W son Propano, Radical Propilo, Cloruro de Propilo y la pared del reactor respectivamente. Encuentre la velocidad de formación del PrCl.

$$\gamma_{PrCl} = \frac{2k_1 k_2 C_{prH} C_{Cl_2}}{k_4 C_W}$$

Problema 5

Para la formación de A_2D, a partir de los siguientes mecanismos de reacción, obtenga la correspondiente expresión de la cinética de reacción para cada una de ellas.

Mecanismo 1	Mecanismo 2
$A + D \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} AD^*$	$2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} Q^*$
$AD^* + A \underset{k_4}{\overset{k_3}{\leftrightarrow}} A_2D$	$Q^* + D \underset{k_4}{\overset{k_3}{\leftrightarrow}} A_2D$

Mecanismo (1)

$$r_{A_2D} = \frac{k_1 k_3 C_A^2 C_D - k_2 k_4 C_{A_2D}}{k_2 + k_3 C_A}$$

Mecanismo (2)

$$r_{A_2D} = \frac{k_1 k_3 C_A^2 C_D - k_2 k_4 C_{A_2D}}{k_2 + k_3 C_D}$$

Problema 6

El etano se obtiene a partir del metano de acuerdo con la reacción $2CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H_2$, deduzca la expresión de rapidez partiendo del mecanismo siguiente respecto de CH_4:

$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H^*$$
$$H^* + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2$$
$$2CH_3 \rightarrow C_2H_2$$
$$r_{CH_4} = -2k_1 C_{CH_4}$$

Problema 7

Se ha postulado que la descomposición térmica del dietil éter ocurre por el siguiente mecanismo:

$$(C_2H_5)_2O \xrightarrow{k_1} CH^*_5 + C_2H_5OCH_2{}^*$$
$$CH_5{}^* + (C_2H_5)_2O \xrightarrow{k_2} CH_6 + C_2H_5OCH_2{}^*$$
$$C_2H_5OCH_2{}^* \xrightarrow{k_3} CH_3{}^* + CH_3CHO$$
$$CH_3{}^* + C_2H_5OCH_2{}^* \xrightarrow{k_4} \text{productos finales}$$

Encuentre la ecuación cinética de desaparición del éter.

$$\gamma_{(C_2H_5)_2O} = -2k_1 C_{(C_2H_5)_2O}$$

Problema 8

La reacción $A + B + C \rightarrow P + R$ es representada por la expresión cinética siguiente a altas concentraciones de "C":

$$\gamma_P = k_1 C_A C_B$$

¿Cuál de los siguientes mecanismos está de acuerdo con la cinética observada?

Esquema I	Esquema II
$A + B \rightarrow A^* + P$	$A + B \rightarrow A^* + R$
$A^* + C \rightarrow R$	$A^* + C \rightarrow P$

$$\gamma_P = k_1 C_A C_B \qquad \gamma_P = k_2 C_C \left[\frac{k_1 C_A C_B}{k_2 C_C}\right] = k_1 C_A C_B$$

Ambos esquemas lo representan.

Problema 9

Se propone el siguiente mecanismo para la pirólisis homogénea del metano:

$$CH_4 \xrightarrow{k_1} CH_3^* + H^*$$
$$CH_3^* + CH_4 \xrightarrow{k_2} C_2H_6 + H^*$$
$$H^* + CH_4 \xrightarrow{k_3} CH_3^* + H_2$$
$$H^* + CH_3^* + M \xrightarrow{k_4} CH_4 + M$$

Si M es una molécula estable, deduzca la expresión para la velocidad de formación del etano de acuerdo con el mecanismo.

$$\boxed{\gamma_{C_2H_6} = \left[\frac{k_1 k_3}{k_4}\right]\left(\frac{C^2_{CH_4}}{C_M}\right)}$$

Problema 10

Considere el siguiente mecanismo de reacción:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} X$$
$$X \xrightarrow{k_3} C + D$$

Si X es un intermedio altamente inestable, obtenga la expresión de velocidad para A empleando la hipótesis del estado estacionario, y demuestre que la reacción es de primer orden respecto de A y de primer orden respecto de B (2º orden global).

$$\boxed{r_A = \frac{-k_1 k_3 C_A C_B}{k_1 + k_3} = -\left(\frac{k_1 k_3}{k_1 + k_3}\right) C_A C_B}$$

Problema 11

La reacción A + B + C→ R + S está representada por el mecanismo de reacción:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} R + X^*$$
$$X^* + C \xrightarrow{k_3} S$$

Encuentre la expresión de velocidad de formación de "S" para altas concentraciones de "C".

$$\boxed{\gamma_s = k_1 C_A C_B}$$

Problema 12

La reacción de alquilación de Friedel y Crafts tiene el siguiente mecanismo:

$$R_1Cl + AlCl_3 \xrightarrow{k_1} R_1^* + AlCl_4^-$$
$$R_1^* \xrightarrow{k_2} S^*$$

$$R_2H + S^* \xrightarrow{k_3} R_1R_2 + H^+$$

$$H^+ + AlCl_4^- \xrightarrow{k_4} HCl + AlCl_3$$

Obtenga una expresión para la velocidad de aparición de R_1R_2.

$$\boxed{r_{R_1R_2} = k_1 C_{R_1Cl} C_{AlCl_3}}$$

Problema 13

La descomposición térmica del acetaldehído puede expresarse como: $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$

La reacción ocurre con el siguiente mecanismo:

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3{}^* + CHO^*$$

$$CH_3{}^* + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO^*$$

$$CH_3CO^* \xrightarrow{k_3} CH_3{}^* + CO$$

$$CH_3{}^* + CH_3{}^* \xrightarrow{k_4} C_2H_6$$

Determine el modelo cinético para la descomposición del acetaldehído.

$$\boxed{r_{CH_3CHO} = -k_1 C_{CH_3CHO} - \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}\, k_2 C_{CH_3CHO}^{1.5}}$$

Problema 14

La descomposición del Bromuro de etilo procede de acuerdo al siguiente esquema de reacción:

$$C_2H_5Br \xrightarrow{k_1} C_2H_5{}^* + Br^*$$

$$Br^* + C_2H_5Br \xrightarrow{k_2} HBr^* + C_2H_4Br^*$$

$$C_2H_4Br^* \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + Br^*$$

$$Br^* + C_2H_4Br^* \xrightarrow{k_4} C_2H_4Br_2$$

Encuentre la ecuación de rapidez para la desaparición del C_2H_5Br que corresponde al mecanismo propuesto.

$$\boxed{r_{C_2H_5Br} = -k_1 C_{C_2H_5Br}}$$

Problema 15

Para el mecanismo:

$$A + B \Leftrightarrow X^* + C$$

$$X^* + B \rightarrow D$$

Deduzca la ecuación de velocidad de formación del compuesto “D” si $K_2 <<<< K_3$.

$$\boxed{\gamma_D = k_1 C_A C_B}$$

Problemas resueltos (reacciones catalíticas)

Problema 1

La reacción $A \rightarrow 2R$ se llevó a cabo en solución acuosa empleando ácido clorhídrico como catalizador. Los resultados obtenidos fueron:

C_{HCl} (mol/L)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$K_{observada}$ (h^{-1})	0.041	0.081	0.121	0.161	0.201

Calcule:

a) Los valores de las constantes de velocidad de la reacción catalítica y no catalítica.

b) El tiempo en el cual se tendría una conversión de 25% del reactivo "A" si la concentración del ácido fuera de 0 .05 mol/L

Solución: $A \rightarrow 2R$

C_{cat}	K_{cat} (h^{-1})
0.1	0.041
0.2	0.081
0.3	0.121
0.4	0.161
0.5	0.201

$K_{cat} = k + k_{cat}\, C_{cat}$

$y \quad = b + \; m \quad x$

Por regresión lineal: $y = 0.001 + 0.4x$

a) $k = 0.001\ h^{-1}$ $\qquad$ $k_{cat} = 0.4\ (mol/L)^{-1}\ h^{-1}$

b) si $C_{cat} = 0.05 mol/L$ $\qquad$ $X_A = 0.25 \quad t = ?$

$K_{cat} = k + k_{cat}\ (C_{cat})$

$K_{cat} = 0 .001 + 0.4(0.05)$

$K_{cat} = 0.021\ (h^{-1})$ orden 1

$$-r_A = K_{cat} C_A \Rightarrow t = \frac{1}{K_{cat}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)} = \frac{1}{0.021 h^{-1}} \int_0^{0.25} \frac{dx_A}{(1-x_A)}$$

$t = 13.6991h$

Problema 2

Se realizó la reacción $A \rightarrow R$ a 30°C cuando se efectuaron dos experimentos: uno en presencia de una base fuertemente disociada como catalizador y otro sin catalizador, en donde resultaron los datos experimentales siguientes:

Sin catalizador		Con catalizador básico	
C_A (mol/L)	t (min)	C_A (mol/L)	t (min)
0.1	0	0.1	0
0.09524	500	0.08326	10
0.09091	1000	0.07133	20
0.08626	1500	0.06258	30
0.08333	2000	0.05543	40
0.08	2500	0.04988	50

Encuentre la expresión cinética que represente los datos y determine el valor de la constante de la etapa catalítica (K_B).

Solución:

Determinación de k_i, suponer orden 2 $C_{A0} = 0.1$

C_A	t	$k = (1/t)(C_A^{-1} - C_{A0}^{-1})$
0.1	0	
0.09524	500	0.001
0.09091	1000	0.001
0.08626	1500	0.001
0.08333	2000	0.001
0.08	2500	0.001

$k = 0.001$ (mol/L)$^{-1}$ min^{-1}

Determinación de K_{cat} $C_{A0} = 0.1$

C_A	t	$K_{cat} = (1/t)\,(C_A^{-1} - C_{A0}^{-1})$
0.1	0	
0.08326	10	0.201
0.07133	20	0.201
0.06258	30	0.201
0.05543	40	0.201
0.04988	50	0.201

$K_{cat} = 0.201$ (mol/L)$^{-1}$ min^{-1}

Determinación de K_{cat}: $K_{cat} = k + k_{cat}\,C_{cat} \Rightarrow 0.201 = 0.001 + k_{cat}\,(0.4)$

$K_{base} = K_B = k_{cat} = (0.2/0.4) = 0.5$ min^{-1} (mol/L)$^{-2}$

Problema 3

A partir del mecanismo: $A + E \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (AE)^* \xrightarrow{k_3} P + E$

A = sustrato E = enzima $(AE)^*$ = complejo sustrato-enzima

Con: $C_{E0} = C_E + C_{(AE)^*}$

C_{E0} = concentración de enzima inicial o total

C_E = concentración de enzima libre

$C_{(AE)^*}$ = concentración de enzima en el complejo

Deduzca la ecuación cinética de Michaelis-Menten y determine sus parámetros (k_3 y K_m) para los datos experimentales siguientes, si C_{E0} = 0.01 mol/L:

C_A (mol/L)	0.02	0.01775	0.0158	0.0106	0.005
t (min)	0	10	20	50	100

Solución:

$r_{(AE)^*} = k_1\, C_E\, C_A - k_2\, C_{(AE)^*} - k_3\, C_{(AE)^*} = 0$

$C_E = C_{E0} - C_{(AE)^*}$

$k_1\, [C_{E0} - C_{(AE)^*}]\, C_A - (k_2 + k_3)\, C_{(AE)^*} = 0$

$$C_{(AE)^*} = \frac{k_1 [C_{E0} - C_{(EA)^*}] C_A}{k_2 + k_3}$$

$$C^* = \frac{k_1 C_{E0} C_A}{k_2 + k_3 + k_1 C_A}$$

$$-r_A = r_p = \frac{k_3 C_A C_{E0}}{K_m + C_A} \qquad K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

$$-\int_{CA0}^{CA} \frac{(C_A + K_m) dC_A}{k_3 C_A C_{E0}} = \int_0^t dt$$

$$-\int_{CA0}^{CA} \frac{C_A dC_A}{k_3 C_A C_{E0}} - \frac{K_m}{k_3 C_A C_{E0}} \int_{CA0}^{CA} dC_A = \int_0^t dt$$

$$-\frac{1}{k_3 C_{E0}}[C_A - C_{A0}] - \frac{K_m}{k_3 C_{E0}} \ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = t$$ Si dividimos por $-[C_A - C_{A0}]$

$$\underbrace{\frac{1}{k_3C_{E0}}}_{b} + \underbrace{\frac{K_m}{k_3C_{E0}}}_{m}\underbrace{\left(\frac{\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)}{C_{A0}-C_A}\right)}_{x} = \underbrace{\frac{t}{C_{A0}-C_A}}_{Y}$$

C_A	t	In[0.02/C_A] / (0.02-C_A)	t/(0.02-C_A)
0.02	0		
0.01775	10	53.043	4444.4
0.0158	20	56.124	4761.9
0.0106	50	67.54	5319.1
0.005	100	92.42	6666.7

Por regresión lineal: y= 54.780384x + 1612.317902

$m = 54.780384 = K_m / (k_3C_{E0})$

$b = 1612.317902 = 1 / (k_3C_{E0})$

Si $C_{E0} = 0.01$

k_3 =0 .062023

$K_m = 0.033976$

Problema 4

La enzima catalasa se emplea como catalizador en la descomposición del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), para la que se obtuvieron los siguientes datos experimentales en un reactor intermitente isotérmico:

[H_2O_2] mol L^{-1}	0.001	0.002	0.005
($-r_{H2O2}$) mol L^{-1} s^{-1}	1.38×10^{-3}	2.67×10^{-3}	6×10^{-3}

a) Determinar los parámetros de la ecuación de Michaelis-Menten, Vmax. = k_3 C_{E0} y K_M.

b) Calcular el tiempo requerido para alcanzar el 90% de conversión del reactivo si se parte de [H_2O_2]0 = 0.1 mol L^{-1}

Solución:

$$\underbrace{\frac{-1}{r_A}}_{y} = \underbrace{\frac{1}{k_3C_{E0}}}_{b} + \underbrace{\frac{K_M}{k_3C_{E0}}}_{m}\underbrace{\left(\frac{1}{C_A}\right)}_{x}$$

C_A	$-r_A$	$1/C_A$	$-1/r_A$
0.001	1.38×10^{-3}	1000	724.64
0.002	2.67×10^{-3}	500	374.53
0.005	6×10^{-3}	200	166.67

Por regresión lineal $y = 0.607744x + 26.557032$

$m = K_M/k_3C_{E0} = 0.607744$

$b = 1/k_3C_{E0} = 26.557032$

a) $k_3C_{E0} = 0.037655$ $K_M = 0.026273$

Si:

$$\underbrace{\frac{t}{C_{A0}-C_A}}_{y\;=} = \underbrace{\frac{K_M}{k_3C_{EO}}\left[\frac{\ln(C_{A0}/C_A)}{C_{A0}-C_A}\right]}_{m\;*\;x} + \underbrace{\frac{1}{k_3C_{E0}}}_{b}$$

$C_A = C_{A0}\,(1\text{-}X_A)$

$C_A = 0.1\,(1\text{-}0.9) = 0.01$

$$\frac{t}{0.1-0.01} = 0.607744\left[\frac{\ln\left(\frac{0.1}{0.01}\right)}{0.1-0.01}\right] + 26.557032$$

b) $t = 3.99675$ s.

Problemas propuestos (reacciones catalíticas)

Problema 1

La reacción $A \rightarrow R+S$ se estudió en medio ácido, y se obtuvieron los resultados siguientes:

Experimento	C_{H^+} mol/L	$K_{observada}$(min^{-1})
1	0.1	0.0236
2	0.2	0.0471
3	0.3	0.0706
4	0.4	0.0941

Determine los valores de las constantes de velocidad de la reacción catalítica (K_A) y no catalítica (K_0).

$$K_0 = \text{b} = 0.0001 \text{ min}^{-1}$$

$$K_A = m = 0.235\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1} \text{min}^{-1}$$

Problema 2

Para la reacción no catalítica en solución $A \rightarrow \text{productos}$ se reportó una constante de velocidad de reacción de 1.63×10^{-6} (mol/L)$^{-1}$ min.$^{-1}$ a 30°C y una energía de activación de 27500 cal/mol. La misma reacción se llevó a cabo en presencia de ácido clorhídrico, como catalizador a 60°C con una concentración de 0.1M y se obtuvieron los resultados siguientes:

Tiempo (min.)	0	50	100	150	200
C_A (mol/L)	2	0.995	0.662	0.496	0.397

Calcule los valores de las constantes de velocidad de las reacciones catalítica y no catalíticas (K_B y K_0) a 60°C.

$$K_0 = 0.0101 \frac{\text{mol}}{\text{L-min}}$$

$$K_B = 0\ .1$$

Problema 3

El siguiente mecanismo corresponde a una reacción enzimática:

$$E+S \xrightarrow{k_1} (ES)^*$$

$$(ES)^* \xrightarrow{k_2} E+S$$

$$(ES)^* + W \xrightarrow{k_3} P+E$$

Donde *E, S, W, (ES)** y *P* representan la enzima, el sustrato, el agua, el complejo sustrato-enzima y los productos de reacción respectivamente. Si la concentración total de enzima está dada por: $[E_0] = [E] + [(ES)^*]$, encuentre la ecuación cinética para la descomposición del sustrato.

$$r_{productos} = \frac{k_3\, k_1[E_0][S]}{(k_2+k_3)+k_1[S]} = \frac{k_3[S][E_0]}{M+[S]}$$

Problema 4

La hidrólisis de la sacarosa se cataliza por la enzima invertasa ($C_{E0} = 1 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) en un reactor intermitente isotérmico:

C_s (mol L^{-1})	1	0.84	0.68	0.53	0.38	0.27	0.16	0.09	0.04	0.018	0.006	0.0025
t (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

Demuestre que los resultados experimentales se ajustan a la ecuación de Michaelis-Menten y determine los parámetros cinéticos k_3 y $K_{M.}$

$k_3 = 19803$ $K_M = 0.195642$

Problema 5

En la reacción enzimática $A \rightarrow$ productos se lograron los datos siguientes:

C_A (mol/L)	0.3	0.15	0.1	0.06	0.013
$-r_A \times 10^4$ (mol/L –min)	3	2.4	2	1.5	0.46

Si se considera que esta reacción puede ser presentada por la ecuación de Michaelis-Menten:

$-r_A = k_3 C_{E0} C_A (K_M + C_A)$

Determine los parámetros (k_3 y K_M) si $C_{E0} = 0.001$ mol/L.

$k_3 = 0.4$ $K_M = 0.1$

Problema 6

El reactivo “A” se descompone en presencia de la enzima “E”; para estudiar la acción de las enzimas “A” y “E” se introducen en un reactor intermitente y se mide la concentración de “A” en diferentes tiempos:

tiempo(horas)	0	1	4	5
C_A (mol/m^3)	1200	840	100	30

Si se parte de una concentración inicial de enzima de 10 mol/m^3, encuentre los parámetros de la ecuación cinética que se ajuste a estos datos experimentales.

$k_3 = 47.8927$ $K_M = 330.84$

Problema 7

Para estudiar la acción enzimática de descomposición de un sustrato "*A*" por una enzima "E" se introducen éstos en un reactor intermitente y se mide la concentración de "*A*" en diferentes tiempos:

C_A (mol/L)	0.2	0.15	0.1	0.05	0.01	0.005
tiempo (horas)	0	0.261	0.617	1.203	2.515	3.073

Determine los parámetros de la ecuación de Michaelis-Menten, considerando que la reacción sigue el mecanismo que conduce a esta expresión cuando se parte de una concentración inicial de enzima de 16 mol/L.

$k_3 = 0.1$ $K_M = 1.28$

Problema 8

Al estudiar la reacción de descomposición de "A" en presencia de una enzima, se obtuvieron los datos experimentales siguientes:

tiempo (min)	0	22	56	114	178
C_A (mol/L)	2	1.8	1.5	1	0.5

Si el comportamiento de la reacción puede ser bien representado por la ecuación de Michaelis-Menten y C_{E0} =0.01 mol/L, determine sus parámetros (k_3 y K_M).

$k_3 = 1.0049$ $K_M = 0.209193$

Problema 9

Una isomerización autocatalítica fue llevada a 25°C usando concentraciones iguales de reactivo y producto; sabiendo que el tiempo de vida media de la reacción en estas condiciones es de 64 min. Determine la temperatura a la cual su tiempo de vida media es de 10 min., si con las mismas concentraciones iniciales la energía de activación es de 11300 cal/mol.

$T_0 = 25°C$ $C_{A0} = C_{R0} = 1$ $t_{1/2} = 10$ min. $Ea = 11300$ cal/mol

$T_2 = 330K = 57°C$

5 Conceptos de reactores homogéneos

Conceptos importantes en diseño de reactores

Reacción elemental: el orden de cada uno de los reactivos es igual a su coeficiente estequiométrico.

$$aA + bB \rightarrow rR + sS$$

$$-r_A = kC_A^a C_B^b$$

Alimentación estequiométrica: el número de moles alimentados es el de los coeficientes en la reacción:

$$N_{A0} = a \quad \text{y} \quad N_{B0} = b$$

Alimentación equimolar: se alimenta el mismo número de moles de todos los reactivos.

$$N_{A0} = N_{B0}$$

Reactivo limitante (limita la reacción): es el reactivo con el cual se llevan a cabo todos los cálculos cinéticos y es determinante conocerlo para realizar un correcto diseño del reactor.

Determinación del orden de la reacción de acuerdo con las unidades de la constante de velocidad.

$$k = \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{1-n} \text{min}^{-1}$$

Ejemplos:

k=L/(mol-min)	n=2
k=min^{-1}	n=1
k=mol/(L-min)	n=0
k=L^2/(mol^2-min)	n=3

Comportamiento del volumen de la mezcla reaccionante en reactores ideales.

Fórmula general fase gas:

$$V = V_0\left(1 + \varepsilon_A X_A\right)\frac{T}{T_0}\left(\frac{P_{T0}}{P_T}\right) \quad \textbf{(1)}$$

$$\left(V_0 \neq V\right) \quad \textbf{(2)}$$

Comportamiento de la concentración de acuerdo con la ecuación (1) y (2)

En fase gas:

$$C_A = N_A / V = \frac{N_{A_0} - (a/a)N_{A_0}X_A}{V_0\left(1 + \varepsilon_A X_A\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{P_{T0}}{P_T}\right)}$$

$$C_A = \frac{N_{A_0}\left(1-X_A\right)}{V_0\left(1+\varepsilon_A X_A\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{P_{T0}}{P_T}\right)} = \frac{C_{A_0}\left(1-X_A\right)}{\left(1+\varepsilon_A X_A\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{P_{T0}}{P_T}\right)}$$

$$C_A = \frac{C_{A_0}\left(1-X_A\right)}{\left(1+\varepsilon_A X_A\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{P_{T0}}{P_T}\right)} \qquad \textbf{(3)}$$

En líquida:

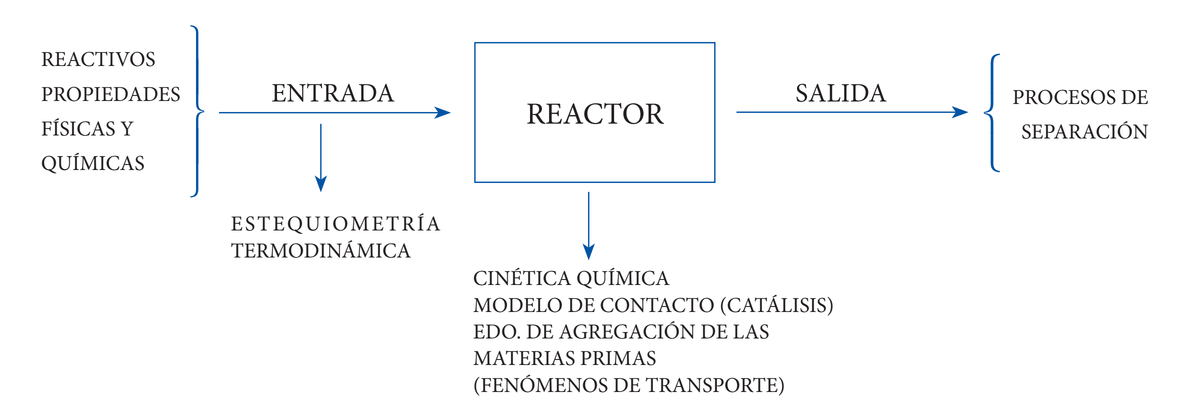
$$C_A = C_{A_0}\left(1-X_A\right) \qquad \textbf{(4)}$$

La fase líquida se considera a volumen constante por tener un comportamiento ideal ($V_0=V$).

	Tipo de reactor		
FASE LÍQUIDA	**Batch**	**CSTR**	**PFR**
Para cualquier tipo de reacción $A \rightarrow R$ **Isotérmico** $A \rightarrow 3R$ **No isotérmico** $2A \rightarrow R$ **Adiabático**	$C_A=C_{A0}(1\text{-}X_A)$	$C_A=C_{A0}(1\text{-}X_A)$	$C_A=C_{A0}(1\text{-}X_A)$
FASE GAS			
Isotérmico $\Delta n=0 \Rightarrow \varepsilon_A=0$	$C_A=C_{A0}(1\text{-}X_A)$	$C_A=C_{A0}(1\text{-}X_A)$	$C_A=C_{A0}(1\text{-}X_A)$
Isotérmico $\Delta n \neq 0 \Rightarrow \varepsilon_A \neq 0$	$C_A=C_{A0}(1\text{-}X_A)$ $P_T = P_{T_0}\left(1+\varepsilon_A X_A\right)$	$C_A = \frac{C_{Ao}\left(1-X_A\right)}{1+\varepsilon_A X_A}$ $P_T = P_{To}$	$C_A = \frac{C_{A0}\left(1-X_A\right)}{1+\varepsilon_A X_A}$ $P_T = P_{T0}$
No isotérmico o adiabático $\Delta n \neq 0 \Rightarrow \varepsilon_A \neq 0$	$C_A=C_{A0}(1\text{-}X_A)$ $P_T = P_{T0}\left(1+\varepsilon_A X_A\right)\frac{T}{T_0}$	$C_A = \frac{C_{Ao}\left(1-X_A\right)}{\left(1+\varepsilon_A X_A\right)\frac{T}{T_0}}$ $P_T = P_{T_0}$	$C_A = \frac{C_{Ao}\left(1-X_A\right)}{\left(1+\varepsilon_A X_A\right)\frac{T}{To}}$ $P_T = P_{To}$
No isotérmico o adiabático $\Delta n = 0 \Rightarrow \varepsilon_A = 0$	$C_A=C_{A0}(1\text{-}X_A)$ $P_T=P_{T0}(T/T_0)$	$C_A = \frac{C_{A_0}\left(1-X_A\right)}{T/T_0}$ $P_T = P_{T_0}$	$C_A = \frac{C_{Ao}\left(1-X_A\right)}{T/To}$ $P_T = P_{To}$

Ubicación del reactor en un proceso químico

Los reactores se fabrican de diversos tamaños y se usan para todo tipo de reacciones. Como un ejemplo se citarán los "gigantescos" reactores de craqueo catalítico en la refinación del petróleo, los altos hornos para fabricar hierro, los tanques de lodos activados para el tratamiento de aguas, tanques de polimerización para plásticos, pinturas y fibras, las tinajas farmacéuticas para aspirinas, penicilinas, drogas y las jarras de fermentación para obtener bebidas alcohólicas.



Diseño de reactores ideales para reacciones homogéneas

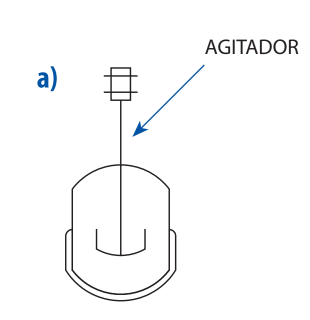
En esta parte consideramos el tipo y tamaño de reactor.

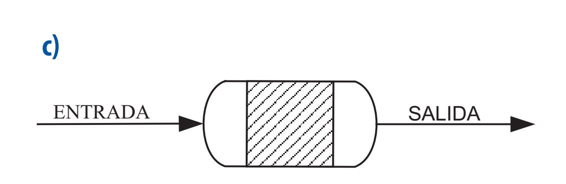
I.-Tipos de reactores ideales (Isotérmicos)

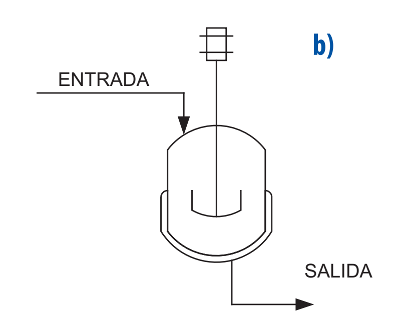
a) Reactor intermitente, discontinuo, por lotes (Batch)

b) Reactor de mezcla completa, perfectamente agitado (CSTR)

c) Reactor tubular, flujo tapón o flujo pistón (PFR)







II.- Ecuación general de balance de materia en un reactor químico.

La aplicación de este balance al reactivo limitante “A” es de la siguiente forma:

$$\left\{\begin{array}{l}\text{GASTO MOLAR}\\ \text{DE "A" A LA}\\ \text{ENTRADA EN EL}\\ \text{ELEMENTO DE}\\ \text{VOLUMEN}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{GASTO MOLAR}\\ \text{DE "A" A LA}\\ \text{SALIDA EN EL}\\ \text{ELEMENTO DE}\\ \text{VOLUMEN}\end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l}\text{GASTO MOLAR}\\ \text{DE "A" ACUMULADO}\\ \text{EN EL ELEMENTO}\\ \text{DE VOLUMEN}\end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l}\text{GASTO MOLAR DE}\\ \text{"A" DESAPARECIDO}\\ \text{POR REACCIÓN EN EL}\\ \text{ELEMENTO DE VOLUMEN}\end{array}\right\} \quad \text{--------} \quad i$$

Si el balance se aplica a un producto “R” tenemos:

$$\left\{\begin{array}{l}\text{GASTO MOLAR}\\ \text{DE "R" A LA}\\ \text{ENTRADA EN EL}\\ \text{ELEMENTO DE}\\ \text{VOLUMEN}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{GASTO MOLAR}\\ \text{DE "R" A LA}\\ \text{SALIDA EN EL}\\ \text{ELEMENTO DE}\\ \text{VOLUMEN}\end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l}\text{GASTO MOLAR}\\ \text{DE "R" ACUMULADO}\\ \text{EN EL ELEMENTO}\\ \text{DE VOLUMEN}\end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l}\text{GASTO MOLAR DE}\\ \text{"R" QUE APARECIO}\\ \text{POR REACCIÓN EN EL}\\ \text{ELEMENTO DE VOLUMEN}\end{array}\right\} \quad \text{--------} \quad ii$$

Este balance de materia se representa matemáticamente como sigue, para cada tipo de reactor anteriormente descrito.

a) Ecuación de diseño reactor intermitente:

Para este tipo de reactor la condición de idealidad nos permite tener como elemento de volumen al volumen de reacción. Si tomamos como referencia al reactivo “A” la expresión de balance de materia es la siguiente:

$$0 = 0 + \frac{dN_A}{dt} + (-r_A)V \quad \textbf{(1)}$$

$$(-r_A) = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} \quad \textbf{(2)}$$

Esta ecuación es la definición de velocidad de reacción (2).

Por otro lado, tenemos la expresión (3) que es la ecuación de diseño del reactor intermitente:

$$t = -\int_{N_{A_0}}^{N_A} \frac{dN_A}{V(-r_A)} \quad \textbf{(3)}$$

Si $N_A = N_{A_0}(1 - X_A)$ para “A” reactivo limitante

$$dN_A = dN_{A_0} - d(N_{A_0}X_A) \quad \textbf{(4)}$$

Pero $d_{N\,0} = 0$ $\left\{\right.$ La diferencial de una constante es cero.

$$dN_A = -N_{A_0}dX_A \quad \textbf{(5)}$$

Se sabe que:

$$V = V_0(1+\varepsilon_A X_A) \qquad \textbf{(6)}$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A_0}$$

Donde:

$$\Delta n = \sum_{i=1}^{n} \begin{matrix}\text{coeficientes estequiométricos}\\ \text{de los productos}\end{matrix} - \sum_{i=1}^{n} \begin{matrix}\text{coeficientes estequiométricos}\\ \text{de los reactivos}\end{matrix}$$

a = coeficiente estquiométerico del reactivo limitante

$$y_{A_0} = \frac{N_{A_0}}{N_{T_0}}$$

y_{A_0} = Fracción mol de "A" inicial en la fase gas

N_{A_0} = Moles iniciales de "A"

N_{T_0} = Moles totales iniciales

En la sustitución de (5) y (6) en (3) se tiene:

$$t = -\int_{N_{A_0}}^{N_A} \frac{(-N_{A_0} dX_A)}{V_0(1+\varepsilon_A X_A)(-r_A)}$$

Si queremos poner todo en función de X_A, tenemos que, cuando

$t = 0 \Rightarrow$ el límite inferior es $X_{A_0} = 0$

y cuando $t = t \Rightarrow$ el límite superior es X_A

entonces la ecuación anterior queda:

$$t = \frac{N_{A_0}}{V_0} \int_{X_{A_0}=0}^{X_A} \frac{(dX_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)(-r_A)} \qquad si \quad C_{A_0} = \frac{N_{A0}}{V_0}$$

Tenemos:

$$\boxed{t = C_{A_0} \int_{X_{A_0}=0}^{X_A} \frac{(dX_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)(-r_A)}}$$

ECUACIÓN GENERAL DE DISEÑO (7)

Cuando se trabaja a $V = CTE$ se tiene:

$$\boxed{t = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{(dX_A)}{(-r_A)}}$$

ECUACIÓN GENERAL DE DISEÑO A VOLUMEN CONSTANTE (8)

Si $C_{A_0} = \frac{N_{A_0}}{V_0}$

$$\Rightarrow \quad V_0 = \frac{N_{A_0}}{C_{A_0}} \tag{9}$$

Si se trabaja en fase gas a volumen constante y temperatura constante:

$$P_T = P_{T_0}(1+\varepsilon_A X_A) \tag{10}$$

Entonces en fase gas a presión y temperatura constante:

$$V = V_0(1+\varepsilon_A X_A) \tag{11}$$

Para encontrar el número de moles alimentado, la expresión es:

$$N_{A_0} = \frac{\text{Alimentación de"A"}}{\text{Unidad de tiempo}} * t_c \tag{12}$$

$$N_{A_0} = F_{A_0} * t_c$$

donde:

t_c = Tiempo de ciclo

$t_c = t_r + t_m$ **(13)**

t_m = Tiempos muertos (Carga, descarga, limpieza,etc)

t_r = Tiempo de reacción

b)Reactor de mezcla completa

De la ecuación (i) podemos deducir que

$$F_{A_0} = F_A + 0 + (-r_A)V \tag{14}$$

F_{A_0} = Moles alimentados de "A" por unidad de tiempo

$$F_A = \frac{\text{Moles de salida de "A"}}{\text{Por unidad de tiempo}} = \frac{N_A}{t} \quad \text{o} \quad F_{A_0} = \frac{N_{A_0}}{t}$$

Si definimos que $F_A = F_{A_0}(1 - X_A)$ **(15)**

Sustitución (15) en (14):

$$F_{A_0} = F_{A_0}(1 - X_A) + (-r_A)V \tag{16}$$

$$\cancel{F_{A_0}} = \cancel{F_{A_0}} - F_{A_0}X_A + (-r_A)V$$

$$F_{A_0}X_A = (-r_A)V$$

$$\boxed{\Rightarrow \frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{-r_A}}$$

ECUACIÓN DE DISEÑO, REACTOR DE MEZCLA COMPLETA (17)

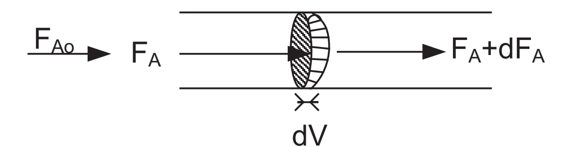
Cuando se tienen reactores colocados en serie:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_S} - X_{A_E}}{-r_A} \qquad (18)$$

X_{A_S}= Conversión a la salida

X_{A_E} = Conversión a la entrada

c) Reactor tubular (PFR)



$$\cancel{F_A} = \cancel{F_A} + dF_A + 0 + (-r_A)dV \qquad (19)$$

$$F_A = F_{A_0}(1 - X_A)\,, \quad F_A = F_{A_0} - F_{A_0}X_A$$

$$dF_A = \cancel{dF_{A_0}}^{\,0} - d(F_{A_0}X_A)$$

$$dF_A = -F_{A_0}dX_A \qquad (20)$$

Sustitución (20) en (19):

$$0 = -F_{A_0}dX_A + (-r_A)dV \qquad (21)$$

Separación de variables e integración:

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \qquad (21A)$$

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \qquad (22)$$

$$\boxed{\frac{V}{F_{A_0}} = \int_{X_{A_E}}^{X_{A_S}} \frac{dX_A}{-r_A}}$$

ECUACIÓN GENERAL DE DISEÑO REACTOR TUBULAR (23)

III.- Criterios de tiempo espacial, tiempo medio de residencia y velocidad espacial para reactores continuos (PFR Y CSTR)

a) Tiempo espacial

Se define como el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, medidos en condiciones determinadas.

$$\tau = \frac{V}{\upsilon_0} = \frac{\text{Volumen del reactor}}{\text{Gasto volumétrico}} = [\text{UNIDADES DE TIEMPO}] \quad \textbf{(24)}$$

Si definimos F_{A_0} como:

$$F_{A_0} = C_{A_0}\upsilon_0 \quad \textbf{(25)}$$

Sustituimos (25) en (24):

$$\tau = C_{A_0}\frac{V}{F_{A_0}} \quad \textbf{(26)}$$

A partir de la ecuación (26) es posible escribir las ecuaciones de diseño de los reactores continuos de la siguiente manera:

Para el reactor de mezcla completa (CSTR):

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{\tau_m}{C_{A_0}} = \frac{X_A}{-r_A} \Rightarrow \tau_m = \frac{C_{A_0}X_A}{-r_A}$$

$$\tau_m = \frac{C_{A_0}X_A}{-r_A} \quad \textbf{(27)}$$

$$\boxed{\tau_m = \frac{C_{A_0}(X_{A_S} - X_{A_E})}{-r_A}} \quad \textbf{ECUACIÓN GENERAL (28)}$$

Para el reactor tubular (PFR):

$$\tau_p = C_{A_0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A} \quad \textbf{(29)}$$

$$\boxed{\tau_p = C_{A_0}\int_{X_{AE}}^{X_{AS}}\frac{dX_A}{-r_A}} \quad \textbf{ECUACIÓN GENERAL (30)}$$

b) Velocidad espacial

Se define como el número de volúmenes de la alimentación en condiciones determinadas, que pueden tratarse por unidad de tiempo y medidos en volúmenes del reactor, y matemáticamente se escribe:

$$S = \frac{1}{\tau} \quad \textbf{(31)}$$

$$\frac{\upsilon_0}{V} = \frac{\text{Gasto volumétrico}}{\text{Volumen del reactor}} = \frac{1}{\tau} = S$$

c) Tiempo medio de residencia

Es el tiempo de permanencia de la alimentación dentro del reactor.

Para el reactor de mezcla completa se determina con la siguiente expresión:

$$\bar{t} = \frac{V}{\upsilon} = \frac{\text{Volumen del reactor}}{\text{Gasto volumétrico de salida}} = \frac{V}{\upsilon_0(1+\varepsilon_A X_A)} \quad \textbf{(32)}$$

Para el reactor tubular se define como sigue:

$$\bar{t} = \int_0^V \frac{dV}{\upsilon} \quad \textbf{(33)}$$

El balance de masa del reactor tubular queda establecido:

$$0 = -F_{A_0} dX_A + (-r_A)dV \quad \textbf{(21)}$$

De donde:

$$dV = F_{A_0} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \textbf{(34)}$$

De la sustitución de (34) en (33) tenemos:

$$\bar{t} = F_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\upsilon(-r_A)} \quad \textbf{(35)}$$

$$\text{Si } \upsilon = \upsilon_0(1+\varepsilon_A X_A) \quad \textbf{(36)}$$

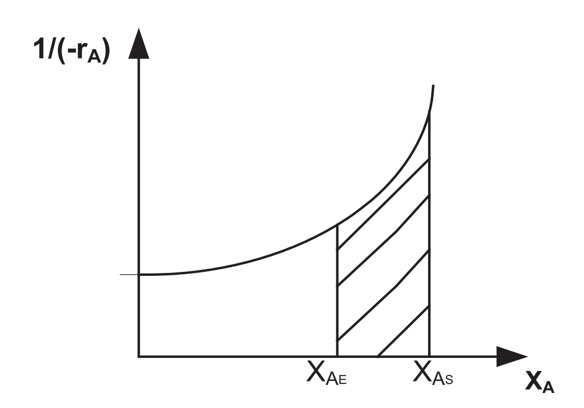
$$\text{y, } C_{A_0} = \frac{F_{A_0}}{\upsilon_0} \quad \textbf{(37)}$$

Sustitución de (36) y (37) en (35):

$$\boxed{\bar{t} = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)(1+\varepsilon_A X_A)}} \quad \text{ECUACIÓN GENERAL} \ \textbf{(38)}$$

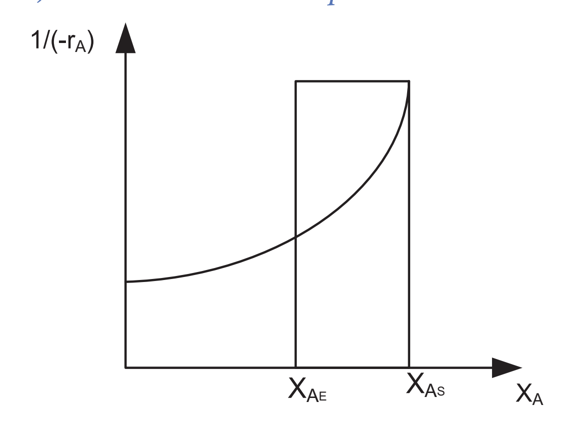
IV.- Representación gráfica de los reactores continuos

a) Reactor tubular



$$\frac{\tau_p}{C_{A_0}} = \frac{V_p}{F_{A_0}} = \int_{X_{A_E}}^{X_{A_S}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

b) Reactor de mezcla completa



$$\frac{\tau_m}{C_{A_0}} = \frac{V_m}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_S} - X_{A_E}}{(-r_A)} = (X_{A_S} - X_{A_E})\left(\frac{1}{-r_A}\right)$$

V.- Comparación de reactores continuos

Para comparar los rectores continuos en las mismas condiciones de alimentación y conversión puede llevarse a cabo una relación de sus ecuaciones de diseño:

$$\frac{\dfrac{V_m}{F_{A_0}} = \dfrac{\tau_m}{C_{A_0}} = \dfrac{X_{A_S} - X_{A_E}}{(-r_A)}}{\dfrac{V_p}{F_{A_0}} = \dfrac{\tau_p}{C_{A_0}} = \displaystyle\int_{X_{A_E}}^{X_{A_S}} \frac{dX_A}{-r_A}}$$

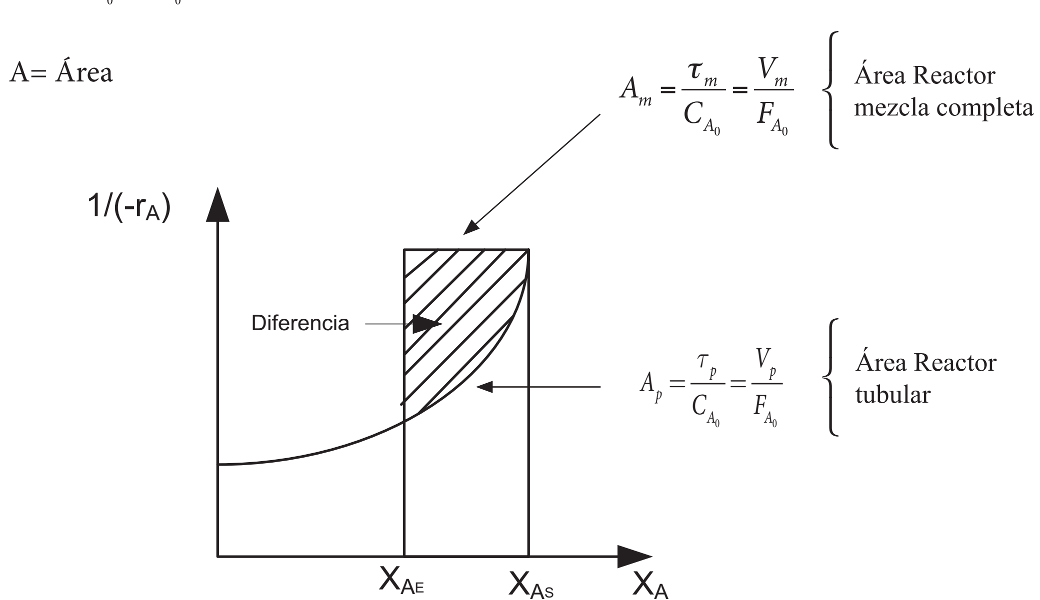
$$\frac{V_m}{V_p} = \frac{\tau_m}{\tau_p} = \frac{\dfrac{X_{A_S} - X_{A_E}}{(-r_A)}}{\displaystyle\int_{X_{A_E}}^{X_{A_S}} \frac{dX_A}{-r_A}}$$

o en forma gráfica la comparación:

$$A_m = \frac{\tau_m}{C_{A_0}} = \frac{V_m}{F_{A_0}}$$

$$A_p = \frac{\tau_p}{C_{A_0}} = \frac{V_p}{F_{A_0}}$$

A= Área



Problemas resueltos

Problema 1

La reacción en fase gas $A+B \rightarrow 2R+S$ se realiza en un reactor tubular continuo (PFR) experimental de 2 L de volumen, el valor de la constante de velocidad de reacción a 300ºC es de 50 L / mol min. Se cuenta con una alimentación que consiste de 30% mol de "A", 40% mol de "B" y 30% de inertes, a 2 atm de presión y 300°C. Se requiere procesar a 0.3 L / min de esta corriente a la temperatura de alimentación.

a) Encuentre el grado de conversión de "A" a la salida del rector tubular continuo operado a 300°C.

Solución:

Fase gas

$A+B \rightarrow 2R+S$

Reactor tubular continuo

$$v_0 = 0.3 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

$$V_{PFR} = 2 \text{ L}$$

$$k_{300°C} = 50 \frac{\text{L}}{\text{mol-min}}$$

$$P_{T_0} = 2 \text{ atm}$$

$$a) X_{As} = ?$$

Reacción irreversible

Volumen variable (por ser fase gas y $\Delta n \neq 0$)

Reactivo limitante "A"

Ecuación general $(-r_A) = kC_A^n$; $(-r_A) = kC_A C_B$ Ecuación para el problema

$$k = \frac{(-r_A)}{C_A^n} [=] \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L-min}}}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^n}$$

Si $n=0$ $k[=]\frac{\text{mol}}{\text{L-min}}$ Si $n=1$ $k[=]\frac{1}{\text{min}}$ Si $n=2$ $k[=]\frac{\text{L}}{\text{mol-min}}$

Si $n=n$ $k[=]\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{1-n} \frac{1}{\text{min}}$ Forma general

Por lo tanto, n=2 el orden global de acuerdo con las unidades de k.

$$\frac{V_p}{F_{A_0}} = \frac{\tau_p}{C_{A_0}} = \int_{X_{AE}}^{X_{AS}} \frac{dX_A}{-r_A} \qquad T = 300 + 273 = 573 \text{ K}$$

$$V_{PFR} = 2L$$

$$F_{A_0} = C_{A_0} \upsilon_0 \qquad \text{Donde } \upsilon_0 = 0.3 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

Por gases ideales

$$C_{A_0} = \frac{N_{A_0}}{V_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \frac{y_{A_0} P_{T_0}}{RT} = \frac{0.3 * 2}{0.08205 * 573} = 0.0127 \frac{mol}{L}$$

Análisis de unidades

$$C_{Ao} [=] \frac{\text{atm}}{\frac{\text{atm-mol}}{\text{L-K}} * \text{K}} [=] \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\frac{V_{PFR}}{F_{A_0}} = \frac{V_{PFR}}{C_{A_0} \nu_0} = \frac{2}{(0.0127)(0.3)} = 524 \int_0^{X_{AS}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$-r_A = kC_A C_B = k \left[\frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A} \right] \left[\frac{C_{B_0} - (b/a)(C_{A_0} X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A} \right]$$

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A_0} - N_{A_0} X_A}{V_0 (1 + \varepsilon_A X_A)} = C_{A_0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

$$C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{N_{B_0} - (b/a)(N_{A_0} X_A)}{V_0 (1 + \varepsilon_A X_A)} = \frac{C_{B_0} - (b/a) C_{A_0} X_A}{(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

$$524 = \int_0^{X_{AS}} \frac{dX_A}{kC_{A_0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)} * \frac{\left[C_{B_0} - (b/a) C_{A_0} X_A \right]}{(1 + \varepsilon_A X_A)}} = \frac{1}{kC_{A_0}} \int_0^{X_{AS}} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^2 dX_A}{(1 - X_A) * \left[C_{B_0} - (b/a) C_{A_0} X_A \right]}$$

$$k = 50 \qquad C_{A_0} = 0.0127 \qquad a = 1 \qquad b = 1$$

$$C_{B_0} = \frac{y_{B_0} P_{T_0}}{RT} = \frac{0.4(2)}{0.08205\,(573)} = 0.017 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A_0} = \frac{(3-2)}{1} * 0.3 = 0.3$$

$$524 = \frac{1}{50(0.0127)} \int_0^{X_{AS}} \frac{(1+0.3X_A)^2 dX_A}{(1-X_A)(0.017-0.0127X_A)}$$

$$524 = 1.5625 \int_0^{X_{AS}} \frac{(1+0.3X_A)^2 dX_A}{(1-X_A)(0.017-0.0127X_A)}$$

$X_A = 0.87$

Problema 2

Se requiere producir 500 Kg/día de acetato de etilo (CH_3-COO-CH_2-CH_3) de acuerdo con la siguiente reacción:

$$C_2H_5OH \ + \ CH_3COOH \ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \ CH_3COOC_2H_5 \ + \ H_2O$$

La velocidad de reacción en fase líquida es:

$$-r_A = k_1 \left[C_A C_B - C_R C_S / k \right]$$

Donde $k_1 = 7.93 \times 10^{-6} m^3 /$ Kmol- s y $k = 293$, la alimentación consiste en 23% de "A" y 77% de "B" (%peso), la conversión es del 35%, la densidad (ρ) puede ser asumida como constante e igual a 1020 Kg/m^3, la planta debe trabajar día y noche, y los tiempos de carga, descarga y limpieza son de una hora. Calcule el volumen para el reactor intermitente.

$$A \ + \ B \rightleftharpoons R \ + \ S$$

(46) (60) (88) (18)

$A =$ Reactivo limitante

$V =$ Constante (Fase Líquida)

Solución:

$t_m = 1h = 3600s$

Reacción reversible

Reactivo limitante A

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$$

$$C_B = C_{B_0} - \frac{b}{a} C_{A_0} X_A$$

$$C_R = C_{R_0} + \frac{r}{a} C_{A_0} X_A$$

$$Cs = C_{S_0} + \frac{s}{a} C_{A_0} X_A$$

$X_A = 0.35$

$$-r_A = k_1\left[C_{A_0}(1-X_A)(C_{B_0} - \frac{b}{a}C_{A_0}X_A) - \frac{(C_{R_0}^{\nearrow 0} + (r/a)C_{A_0}X_A)(C_{S_0}^{\nearrow 0} + (s/a)C_{A_0}X_A)}{k}\right] \quad (1)$$

$$\text{Si } M = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} \Rightarrow C_{B_0} = MC_{A_0} \quad (2)$$

$$a = 1, \quad b = 1, \quad r = 1 \quad \text{y} \quad s = 1$$

Sustitución de (2) en (1):

$$-r_A = k_1 C_{A_0}^2\left[(1-X_A)(M-X_A) - \frac{X_A^2}{k}\right] \quad (3)$$

$$C_{A_0} = \frac{\bar{X}_A \rho}{PM_A} [=] \frac{\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}}{\frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}}} [=] \frac{\text{Kmol}}{\text{m}^3}$$

$$C_{B_0} = \frac{\bar{X}_B \rho}{PM_B}$$

$$\bar{X}_A \quad \text{y} \quad \bar{X}_B \quad = \quad \text{Fracción peso}$$

$$\Rightarrow C_{A_0} = \frac{0.23 * 1020}{46} = 5.1 \frac{Kmol}{m^3}$$

$$\Rightarrow C_{B_0} = \frac{0.77 * 1020}{60} = 13.09 \frac{Kmol}{m^3}$$

$$N_{A_0} = \frac{\text{Alimentación de A}}{\text{Unidad de Tiempo}} * t_c \qquad N_R = \frac{M_R}{PM_R} \qquad t = 1 \text{ día}$$

$$\frac{N_R}{t} = \frac{N_{R_0}^{\nearrow 0} + \frac{r}{a}^{\nearrow 1} N_{A_0} X_A}{t} \quad \Rightarrow \quad \frac{N_{A_0}}{t} = \frac{\frac{N_R}{t}}{X_A} = \frac{\frac{M_R}{PM_R t}}{X_A}$$

$$\frac{N_{A_0}}{t} = \frac{\frac{M_R}{PM_R t}}{X_A} = \frac{500\frac{\text{Kg}}{\text{día}} * 1\frac{\text{día}}{24\text{h}} * 1\frac{\text{h}}{3600\text{s}}}{88\frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}} * 0.35} = 1.87 \times 10^{-4}\ \text{Kmol}/\text{s}$$

$$t_c = t_m + t_r$$

$$t_r = C_{A_0}\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (4)$$

Sustitución de (3) en (4):

$$t_r = \frac{1}{7.93 * 10^{-6} * 5.1} \int_0^{0.35} \frac{dX_A}{(1-X_A)(2.56-X_A) - \frac{X_A^2}{293}}$$

Aplicación de Simpson 1/3

$$h = \frac{0.35-0}{10} = 0.035$$

$$f(X_A) = \frac{1}{(1-X_A)(2.56-X_A) - \frac{X_A^2}{293}}$$

$$\int = \frac{h}{3}\left[f(X_0) + 4 * \sum f(X_n) + 2 * \sum f(X_n) + f(X_n)\right]$$

$$\qquad\qquad nones \qquad\qquad pares$$

$$\int = \frac{0.035}{3}\left[0.3906 + 4(2.5964) + 2(2.0602) + 0.6963\right]$$

$$\int = 0.1805$$

#	X_A	$f(X_A)$
0	0	0.390625
1	0.035	0.410404
2	0.070	0.431837
3	0.105	0.455127
4	0.140	0.480507
5	0.175	0.508239
6	0.210	0.538692
7	0.245	0.572206
8	0.280	0.609261
9	0.315	0.650412
10	0.350	0.696339

f(Xo)

Nones (2.5964)

Pares (2.0602)

f(Xn)

$$t_r = \frac{0.1805}{7.93x10^{-6} * 5.1} = 4463s \qquad t_c = 3600 + 4463 = 8063.$$

$$N_{A_0} = 1.87 \times 10^{-4} \frac{\text{Kmol}}{\text{s}} * 8063 \text{ s} = 1.515 \text{ Kmol} \qquad V = \frac{N_{A_0}}{C_{A_0}}$$

$$V = 0.297 m^3 = 297 L$$

Problema 3

Se obtuvieron los siguientes datos experimentales para la reacción en fase líquida $A \rightarrow R$

X_A	C_A [=] mol/L	$-r_A$ [=] mol/L-min
0.85	0.3	0.0286
0.76	0.6	0.0342
0.68	0.8	0.0389
0.52	1.2	0.0500
0.36	1.6	0.0658
0.28	1.8	0.0758
0.16	2.1	0.0800
0	2.5	0.1370

Se desea producir 1000 Kg/día de "*R*" a partir de una solución de "A" con una concentración de 2.5 mol/L. El peso molecular de *R*=60, y se pretende alcanzar una conversión de 85% de "*A*".

Calcule:

a) El volumen de un reactor intermitente que trabaje las 24 horas del día, con 50 min de tiempo muerto entre cada carga

b) El volumen de un reactor CSTR para el mismo propósito

c) El volumen de un reactor PFR para el mismo propósito

Solución:

Reactor Intermitente.

$$F_R = \frac{1000\text{Kg/día}}{PM_R} = \frac{1000\text{Kg/día}}{60\,\text{Kg}/\text{Kmol}} * \frac{1\text{día}}{24\text{h}} * \frac{1\text{h}}{60\text{min}} * \frac{1000\text{mol}}{1\text{Kmol}} = 11.5\frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

(24 horas se laboran en un día para este caso)

Fase líquida $\Rightarrow$ V = constante

$$C_{A_0} = 2.5 \text{ mol/L}, \qquad X_A = 0.85, \qquad PM_R = 60$$

a) $V = \dfrac{N_{A_0}}{C_{A_0}}$ $\qquad$ $F_R = \cancelto{0}{F_{R_0}} + \cancelto{0}{\dfrac{r}{a}} F_{A_0} X_A$

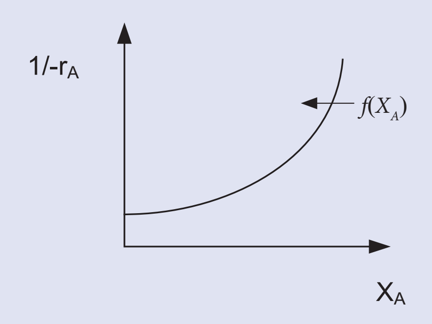
$N_{A_0} = F_{A_0} t_c$ $\qquad$ $F_{A_0} = \dfrac{F_R}{X_A} = \dfrac{11.57}{0.85} = 13.611 \text{ mol/min}$

$t_c = t_m + t_r$

$$t_r = C_{A_0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A} \quad C_A = C_{A_0}(1-X_A) \rightarrow \quad V = \text{cte}$$

$$X_A = 1-\frac{C_A}{C_{A_0}} \qquad f(X_A)=\frac{1}{-r_A} \qquad h=\frac{0.85-0}{10}=0.085$$

De acuerdo con los datos de la tabla se tiene la gráfica:



Se buscará $(-r_A)$ a partir de métodos numéricos igualmente espaciados y se aplicará Simpson (1/3).

$-r_A$*	X_A	$1/(-r_A)$	$1/(-r_A)$	#
0.137	0	7.3	7.3	0
0.0807	0.085	12.391	8.8	1
0.0803	0.170	12.453	10.4	2
0.0781	0.255	12.804	12.4	3
0.0684	0.340	14.620	15.0	4
0.0580	0.425	17.241	17.2	5
0.0507	0.510	19.723	19.6	6
0.0450	0.595	22.222	22.6	7
0.0389	0.680	25.706	25.7	8
0.0340	0.765	29.411	28.8	9
0.0286	0.850	34.965	33.4	10

* Valores ajustados por interpolación de Lagrange.

$$\frac{1}{(-r_A)} = \int = \frac{h}{3}\left[f(X_0)+4^*\sum f(X_n)+2^*\sum f(X_n)+f(X_n)\right]$$

$$\frac{1}{(-r_A)} = \int = \frac{h}{3}[7.3+4^*94.069+2^*72.502+34.965]$$

$$t_r = 2.5\left[\frac{0.085}{3}(563.545)\right] = 39.918\,\text{min}$$

$$t_c = 39.918+50 = 89.918\,\text{min}$$

$$N_{A_0} = 89.918 * 13.611 = 1223.8707 \text{ mol}$$

$$V = \frac{N_{A_0}}{C_{A_0}} = \frac{1223.87}{2.5} = \boxed{489.55 \text{ L}}$$ **(a)**

Reactor CSTR

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_S} - X_{A_E}}{(-r_A)} = (X_{A_S} - X_{A_E})\left[1 \big/ (-r_{A_S}) \right]$$

$$V = \frac{F_{A_0} X_{A_S}}{(-r_A)} = 13.611 * 0.85 * 34.965 = \underline{\underline{404\text{L}}}$$ **(b)**

$\boxed{V = 404 \text{ L}}$

Reactor PFR

$$(-r_A) = kC_{A_S} = kC_{A_0}(1 - X_{A_S})$$

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$V = F_{A_0} \int_0^{X_{A_S}} \frac{dX_A}{-r_A} = 13.611 * \frac{0.085}{3}(563.545) = 217.53\text{L}$$ **(c)**

$\boxed{V = 217.53 \text{ L}}$

Problema 4

Para la reacción en fase gas:

$$CH_3COOH(CH_3)COOCH_3 \rightarrow CH_3COOH + CH_2CHCOOCH_2$$

Con $k = 7.8 \times 10^9 e^{\frac{-38200}{RT}} [=] 1/s$; $T[=]K$

Calcule el volumen del reactor continuo tipo tanque agitado (Reactor de mezcla completa) para obtener el 65% de conversión para $F_{A_0} = 2023$ mol/h a una $P_{T_0} = 4$ atm y una $T = 610°C$ constante.

Solución:

Reacción irreversible, volumen variable.

(Fase gas)

$T = 610°C = 883K$ $\quad X_{A_S} = 0.65$

$$F_{A_0} = 2023 \text{ mol/h}$$

$$F_{A_0} = 2023 \frac{\text{mol}}{\text{h}} * \frac{1\text{h}}{3600\text{s}} = 0.5619\text{mol/s}$$

$$n = 1 \text{ por las unidades de k (1/s)}$$

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_S} - \cancelto{0}{X_{A_E}}}{(-r_A)_S}$$

$$(-r_A) = kC_A = kC_{A_0} \frac{1 - X_{A_S}}{1 + \varepsilon_A X_{A_S}}$$

$$R = 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol-K}}$$

$$V = \frac{F_{A_0} * X_{A_S}}{kC_{A_0} \frac{1 - X_{A_S}}{1 + \varepsilon_A X_{A_S}}} \quad \textbf{(1)}$$

$$VP = nRT$$

$$C_{A_0} = \frac{N_{A_0}}{V} = \frac{P_{A_0}}{RT}$$

$$P_{A_0} = y_{A_0} P_{T_0} \Rightarrow C_{A_0} = \frac{y_{A_0} P_{T_0}}{RT}$$

$$k = 7.8x10^9 e^{\frac{-38200}{1.987*883}} = 2.73 s^{-1}$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} * y_{A_0} = \frac{(2-1)}{1} * 1 = 1$$

$$C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \frac{y_{A_0} * P_{T_0}}{RT} = \frac{1(4)}{0.08205(883)} = 0.055 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Sustitución de valores en la ecuación (1):

$$V = \frac{0.5619\,(0.65)}{2.73\,(0.055)\left(\frac{1-0.65}{1+0.65}\right)} = \boxed{11.46 \text{ L}}$$

Problema 5

La reacción en fase gas $A+2B \rightarrow P+S$ se realizó en un reactor intermitente a V= constante y una T= 300°C, usando una mezcla equimolar de reactivos y con 5 atm de presión inicialmente. Después de 50 minutos de reacción se observó que la presión descendió a 4 atm. Ahora, se desea llevar a cabo esta reacción en un reactor tipo tanque agitado de 16 L, que operará continuamente y a la P= cte de 5 atm, usando un gasto de 4 L/min. Se sabe que la reacción es de primer orden respecto de cada reactivo, la T= 500°C y la energía de activación es 2500 cal/mol. ¿Cuál será la producción de "P" mol/día en el reactor continuo?

Solución:

Mezcla equimolar $y_{A_0} = y_{B_0}$ Reactivo limitante "B"

Datos para cada reactor.

Reactor intermitente

$V = \text{cte} \quad \therefore \quad V = V_0$

$P_{T_0} = 5 \text{ atm} \qquad t = 50\text{min}$

$P_T = 4 \text{ atm}$

Reactor CSTR

$V_m = 16 \text{ L}$

$\upsilon_0 = 4 \text{ L/min}$

$P = 5 \text{ atm} \quad \text{constante}$

$T = 500^{\circ}\text{C} = 773\text{K}$

$F_p = ? \dfrac{\text{mol}}{\text{día}}$

Resolución del reactor BATCH

$$-r_A = kC_AC_B \qquad (1)$$

$$C_A = C_{A_0} - \frac{a}{b}(C_{B_0}X_B) \qquad (2)$$

$$C_B = C_{B_0}(1-X_B) \qquad (3)$$

Sust (2) y (3) en (1)

$$-r_B = kC_{B_0}(1-X_B)(C_{A_0} - \frac{a}{b}C_{B_0}X_B)$$

Como $y_{A_0} = y_{B_0}$

$$\Rightarrow \quad C_{B_0} = C_{A_0}$$

$$-r_B = kC_{B_0}(1-X_B)\left(C_{B_0} - \frac{1}{2}C_{B_0}X_B\right)$$

$$-r_B = kC_{B_0}^2(1-X_B)(1-\frac{1}{2}X_B)$$

Separación de variables e integración:

$$\int_0^{X_B} \frac{dX_B}{(1-X_B)(1-\frac{1}{2}X_B)} = kC_{B_0}^2\int_0^t t$$

$$t = \not{C}_{B_0} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{k \not{C}_{B_0}^2 (1-X_B)(1-\frac{1}{2}X_B)} = tr$$

ECUACIÓN DE DISEÑO, REACTOR BATCH,VOLUMEN CONSTANTE

$$k = \frac{1}{C_{B_0} t} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{(1-X_B)\left(1-\frac{1}{2}X_B\right)}$$

$$C_{B_0} = C_{A_0} = \frac{y_{B_0} * P_{T_0}}{RT} = \frac{0.5*5}{0.08205*573} = 0.053\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$P_T = P_{T_0}\left(1+\varepsilon_B X_B\right)$$

$$\varepsilon_B = \frac{\Delta n}{b} * y_{B_0} = \frac{(2-3)}{2} * 0.5 = -0.25$$

$$X_B = \frac{P_T / P_{T_0} - 1}{\varepsilon_B} = \frac{4/5 - 1}{-0.25} = 0.8$$

X_B	$f(X_B) = 1/(1-X_B)(1-0.5X_B)$	PUNTO
0.00	1	0
0.08	1.1322	1
0.16	1.2939	2
0.24	1.4952	3
0.32	1.7507	4
0.40	2.0833	5
0.48	2.5303	6
0.56	3.1565	7
0.64	4.0849	8
0.72	5.5803	9
0.80	8.3300	10

$$f(X_B) = \frac{1}{(1-X_B)(1-1/2X_B)}$$

$$\int = \frac{h}{3}\left[f(X_0) + 4*\sum f(X_n) + 2*\sum f(X_n) + f(X_n)\right]$$

$$\int = \frac{0.08}{3}[1 + 4*13.4475 + 2*9.6598 + 8.33]$$

$$\int = \frac{0.08}{3}[82.4096] = 2.1975$$

$$k = \frac{1}{(0.053)(50)}(2.1975) = 0.8292\frac{L}{mol - \min}$$

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$

$$\frac{k_{@_{500^oC}}}{k_{@_{300^oC}}} = \frac{Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT_{@500^oC}}\right)}}{Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT_{@300^oC}}\right)}}$$

$$k_{500^oC} = k_{300^oC} * e^{\left(\frac{-Ea}{RT_{@500^oC}} + \frac{-Ea}{RT_{@300^oC}}\right)}$$

$$k_{500^oC} = k_{300^oC} * e^{\left(\frac{-Ea}{R}\left[\frac{1}{T_{500^oC}} - \frac{1}{T_{300^oC}}\right]\right)}$$

$$k_{500^oC} = 0.8292 * e^{-2500/1.987\left[\frac{1}{773} - \frac{1}{573}\right]} = 1.4638\frac{\text{L}}{\text{mol -min}}$$

$$F_P = \cancelto{0}{F_{P_0}} + \frac{p}{b}F_{B_0}X_B$$

De la ecuación de diseño para el reactor CSTR (volumen variable)

$$\frac{V}{F_{B_0}} = \frac{X_{B_s} - X_{B_e}}{-r_{B_s}}$$

Por el cambio de temperatura

$$C_{B_0} = \frac{P_{T_0}\ y_{B_0}}{RT} = \frac{5(0.5)}{0.08205(773)} = 0.039\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$F_{B_0} = C_{B_0}v_0 = 0.039 * 4 = 0.1579\frac{mol}{\min}$$

$$-r_B = kC_AC_B = kC_{B_0}^2\frac{(1-0.5X_B)}{(1+\varepsilon_BX_B)} * \frac{(1-X_B)}{(1+\varepsilon_BX_B)} = kC_{B_0}^2\frac{(1-0.5X_B)(1-X_B)}{(1+\varepsilon_BX_B)^2}$$

$$\frac{V}{F_{B_0}} = \frac{X_{B_s} - \cancelto{0}{X_{B_E}}}{-r_{B_s}} \Rightarrow F_{B_0} = \frac{V(-r_{B_s})}{X_{B_s}} \qquad \varepsilon_B = \frac{\Delta n}{b} * y_{B_0}$$

$$F_{B_0} = \frac{VkC_{B_0}(1-0.5X_B)(1-X_B)}{X_{B_S}(1+\varepsilon_BX_B)^2} \qquad \varepsilon_B = \frac{2-3}{2} * 0.5 = -0.25$$

$$0.1579 = \frac{16*(0.039)^2*(1-0.5X_B)(1-X_{B_S})*1.4638}{X_{B_S}(1-0.25X_{B_S})^2} \Rightarrow X_B = 0.18$$

$$F_P = 0.5(0.1579)(0.18) = 0.0146\frac{\text{mol}}{\text{min}}*\frac{60\text{ min}}{1\text{h}}*\frac{24\text{h}}{1\text{día}}$$

$$\boxed{F_p = 21.1058\frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

Problema 6

La cinética de la reacción en fase gas $A+3B \rightarrow C$ está determinada por:

$$-r_A = 0.8\, e^{\left(\frac{-10000}{RT}\right)} P_A^{1.25} P_B^{0.3} \qquad P_A, P_B[\text{atm}] \qquad -r_A[=]\frac{\text{mol}}{\text{L- min}}$$

El proceso se realizará a una $P_T = 35\text{Kgf / cm}^2$ y a $T = 220°\text{C}$, y se dispone de una corriente con una relación molar $\frac{B}{A} = 5$. Se requiere producir 200 Tonmol de C cada 250 días, con una operación de 24 horas diarias al 85% de conversión del reactivo limitante.

a) Calcule el volumen del reactor de mezcla completa para este propósito.

b) Si se tiene en cuenta el volumen determinado en el inciso anterior, ¿cuál es la temperatura a que deberá operar el reactor para obtener el 99.9% de conversión?

Solución:

Reacción Irreversible

Volumen variable

Reactivo limitante "A"

$$P_A = C_A RT \qquad C_A = \frac{C_{A_0}(1-X_A)}{1+\varepsilon_A X_A} \qquad C_{A_0} = \frac{P_{T_0} y_{A_0}}{RT}$$

$$P_B = C_B RT$$

Relación $\frac{B}{A} = 5 \Rightarrow B = 5A$ $\left\{\begin{array}{l}\text{Si A = 1}\\ \Rightarrow \text{B = 5}\\ \hline N_{T_0} = 6\end{array}\right\}$ $\therefore y_{A_0} = \frac{N_{A_0}}{N_{T_0}} = \frac{1}{6}$ y $y_{B_0} = \frac{5}{6}$

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_s} - X_{A_E}^{\nearrow 0}}{-r_{A_s}} \qquad F_C = \frac{2\text{x}10^8\text{mol}}{250\text{día}}\text{x}\frac{1\text{día}}{24\text{h}}\text{x}\frac{1\text{h}}{60\text{min}}$$

$$F_C = F_{C_0}^{\nearrow 0} + \frac{c}{a}F_{A_0}X_A$$

$$\Rightarrow F_{A_0} = \frac{aF_C}{cX_A} = \frac{2\times10^8}{250*24*60*0.85} = 653.6\frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$-r_A = \left[0.8e^{-\frac{10000}{RT}}\right]\left[\frac{C_{A0}(1-X_A)RT}{1+\varepsilon_A X_A}\right]^{1.25}\left[\frac{C_{B0} - {}^{b}\!/_{a}C_{A0}X_A}{1+\varepsilon_A X_A}\right]^{0.3}$$

$$-r_A = \left[0.8e^{-\frac{10000}{RT}}\right](RT)^{1.55}\left[\frac{C_{A_0}(1-X_A)RT}{1+\varepsilon_A X_A}\right]^{1.25}\left[\frac{\left(C_{B_0} - \frac{b}{a}C_{A_0}X_A\right)RT}{1+\varepsilon_A X_A}\right]^{0.3} \quad \textbf{(1)}$$

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{y_{A0}P_{T0}}{RT} = \frac{(1/6)(35/1.033)}{0.08205*493} = 0.1396\frac{mol}{L}$$

$$C_{B0} = \frac{y_{B0}P_{T0}}{RT} = 5C_{A0} = \frac{(5/6)(35/1.033)}{0.08205*493} = 0.6982\frac{mol}{L}$$

$$P_{T0} = 35\frac{Kgf}{cm^2}x\frac{1atm}{1.033\frac{Kgf}{cm^2}} = 33.88atm$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a}*y_{A_0} = \frac{(1-4)}{1}*(1/6) = -0.5 \qquad \text{b/a} = 3$$

$$-r_A = \left[0.8e^{-\frac{10000}{1.987*493}}\right](0.08205*493)^{1.55}\left[\frac{0.1396(1-0.85)}{1-0.5*0.85}\right]^{1.25}\left[\frac{0.698-3*0.1396*0.85}{1-0.5*0.85}\right]^{0.3}$$

$$-r_A = 1.2417\times10^{-4}\frac{\text{mol}}{\text{L-min}}$$

a) $V = \dfrac{F_{A_0} * X_{A_S}}{-r_{A_S}} = \dfrac{653.59*0.85}{1.2417\times10^{-4}} = \underline{\underline{4.474\times10^6\text{L}}}$

Para el siguiente inciso, se despeja $-r_A$, se iguala con la ecuación (1) y se itera la temperatura, con lo que se tiene que $X_A = 0.999$

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{y_{A0}P_{T0}}{RT} = \frac{(1/6)(35/1.033)}{0.08205 * T} = \frac{68.82}{T} = \frac{mol}{L}$$

$$C_{B0} = \frac{y_{B0}P_{T0}}{RT} = 5C_{A0} = \frac{(5/6)(35/1.033)}{0.08205 * T} = \frac{344.12}{T}\frac{mol}{L}$$

$$F_{A_0} = \frac{aF_C}{cX_A} = \frac{2\times10^8}{250 * 24 * 60 * 0.999} = 556\frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$\frac{556}{4.474\times10^{-6}} = \left[0.8e^{-\frac{10000}{1.987*T}}\right](0.08205 * T)^{1.55}\left[\frac{\frac{68.82}{T}(1-0.999)}{1-0.5*0.999}\right]^{1.25}\left[\frac{\frac{344.12}{T} - 3*\frac{68.82}{T}*0.999}{1-0.5*0.999}\right]^{0.3}$$

b) $T = 1227$ K

Problema 7

El doctor Enrique Antropoide se encuentra realizando un posdoctorado en el I. M. T. Para obtener el grado tiene que construir un reactor con 16 placas de acero de 2 m^2 cada una, donde se deberá realizar la reacción elemental en fase gas $A + 2B \rightarrow R + S$

Antropoide debe escoger entre los siguientes reactores, en los cuales la alimentación es equimolar con

$F_{A_0} = F_{B_0}V_0 = 2\frac{mol}{\text{min}}$ y se alcanza una conversión del reactivo limitante de 50%:

	Batch	CSTR	PFR
PRESIÓN	1atm	1atm	1atm
TEMPERATURA	100°C	150°C	200°CC

Tiempo muerto: 30 min

Volumen constante

Los tres reactores tienen forma cilíndrica con tapas planas de 0.75 m de radio.

Como conclusión de sus cálculos, Antropoide determinó que: con las placas disponibles se puede construir el reactor Batch.

¿Usted le otorgaría el grado?

Datos adicionales

Energía de activación=2500 $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

Volumen de un Cilindro= $\pi r^2 h$ $\qquad k_{@100°C} = 42.84\left(\frac{mol}{L}\right)^{-2} \min^{-1}$

Área de un círculo= πr^2

Perímetro de un círculo= $2\pi r$

Solución:

$A + 2B \rightarrow R + S$

$V = V_0$ volumen constante

P=1 atm

T=100°C=373 K

R.L. = B

$$C_{A_0} = C_{B_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \frac{y_{A_0} P_{T_0}}{RT}$$

$$C_{A_0} = \frac{1 \text{ atm} * 0.5}{\left(0.08205 \frac{\text{atm-L}}{\text{mol-K}}\right)(373K)} = 1.6337 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Reactor Batch (volumen constante)

$$-r_B = kC_A C_B^2 \qquad C_{A_0} = C_{B_0}$$

$$C_B = C_{B_0}(1 - X_B)$$

$$C_A = C_{A_0} - \frac{a}{b} C_{B_0} X_B$$

$$M = \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} \Rightarrow C_{B_0} M = C_{A_0}; M = 1$$

$$C_A = C_{B_0}(M - \frac{a}{b} X_B)$$

$$@100° \quad 42.84\left(\frac{mol}{}\right) \quad \min$$

$$t_r = C_{B_0} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{-r_B}$$

$$-r_B = k\left[C_{B_0}(1-X_B)\right]^2\left[C_{B_0}\left(M-\frac{a}{b}X_B\right)\right]$$

$$-r_B = C_{B_0}^3(1-X_B)^2\left(M-\frac{1}{2}X_B\right) \Rightarrow -r_B = kC_{B_0}^3(1-X_B)^2\left(1-\frac{1}{2}X_B\right)$$

Al realizar la sustitución de -r_B en la integral obtenemos:

$$t_r = \cancel{C_{B0}}\int_0^{X_B}\frac{dX_B}{kC_{B0}{}^{\cancel{3}}(1-X_B)^2\left(1-\frac{1}{2}X_B\right)} = \int_0^{X_B}\frac{dX_B}{kC_{B0}{}^2(1-X_B)^2\left(1-\frac{1}{2}X_B\right)}$$

$$t_r = \frac{1}{kC_{B_0}^2}\int_0^{X_B}\frac{dX_B}{(1-X_B)^2\left(1-\frac{1}{2}X_B\right)} = \frac{1}{(42.84)(1.63337\times10^{-2})}\int_0^{0.5}\frac{dX_B}{(1-X_B)^2\left(1-\frac{1}{2}X_B\right)}$$

$$t_r = \frac{1}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-2}\text{min}^{-1}} \Rightarrow t_r = \text{min}$$

t_r= 87.4439 (1.189)=103.9769min

$t_c = t_r + t_m$

t_c= 103.9769+30=133.9769min

$$N_{A_0} = 2\frac{\text{mol}}{\text{min}}(133.9769\ \text{min}) = 267.9538\ \text{mol}$$

$$C_{A_0} = \frac{N_{A_0}}{V_0} \Rightarrow V_0 = \frac{N_{A_0}}{C_{A_0}} = \frac{267.9538\ \text{mol}}{1.6337\times10^{-2}\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 16401.65L = 16.4\ \text{m}^3$$

$$V_0 = V = \pi * r^2 * h \Rightarrow h = \frac{V}{\pi * r^2}; r = 0.75\ \text{m}$$

$$h = \frac{16.4}{\pi(0.75)^2} = 9.28\ \text{m}$$

$$A_c = \pi r^2 = \pi(0.75)^2 = 1.767\ \text{m}^2$$

$$A_E = 2\pi rh = 2\pi(0.75)(9.28) = 43.73\ \text{m}^2$$

$$A_T = 43.73 + 2(1.767) = \underline{\underline{47.26\ \text{m}^2}}$$

Donde:

A_c = área del círculo

A_E = área del envolvente

A_T = área total

$A_T = A_E + A_{Tapas}$;

2 tapas

Reactor CSTR (volumen variable)

$$C_B = \frac{C_{B_0}(1-X_B)}{(1+\varepsilon_B X_B)}$$

$$C_A = \frac{C_{B_0}\left(M - \frac{1}{2}X_B\right)}{(1+\varepsilon_B X_B)}$$

$$\frac{V}{F_{B0}} = \frac{X_B}{-r_B} \Rightarrow -r_B = \frac{kC_{B0}^{\ 3}\left[(1-X_B)^2\left(M-\frac{1}{2}X_B\right)\right]}{(1-\varepsilon_B X_B)^3}$$

$$\varepsilon_B = \frac{\Delta n}{b} * y_{B_0} = \frac{(2-3)}{2} * (0.5) = -0.25$$

T = 150°C = 423 K

$$C_{B_0} = \frac{1*0.5}{(0.08205)(423)} = 1.44\times10^{-2}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$k_2 = k_1 e^{\frac{-Ea}{R}\left[\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right]}$$

$$R = 1.987\frac{\text{mol}}{\text{cal-K}}$$

$$k_2 = 42.84e^{\frac{-2500}{1.987}\left[\frac{1}{423}-\frac{1}{373}\right]} = 63.82\left(\frac{mol}{L}\right)^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

$$-r_B = 63.82\frac{(1.44\times10^{-2})^3\left[(1-0.5)^2\left(1-\frac{1}{2}0.5\right)\right]}{(1-0.25(0.5))^3} = 5.333\times10^{-5}\ \frac{\text{mol}}{\text{L-min}}$$

$$V = \frac{F_{B_0}X_B}{-r_B} = \frac{(2)(0.5)}{5.333\times10^{-5}} = 18749.02L \Rightarrow 18.749\ \text{m}^3$$

$$h=\frac{18.75}{\pi(0.75)^2}=10.61\ \text{m}$$

$$A_c=\pi r^2=\pi(0.75)^2=1.767\ \text{m}^2$$

$$A_E=2\pi rh=2\pi(0.75)(10.61)=49.998\,\text{m}^2\approx 50\,\text{m}^2$$

$$A_T=50+2(1.767)=\underline{\underline{53.534\ \text{m}^2}}$$

Reactor PFR (volumen variable)

T= 200º C=473 K

$$\frac{V}{F_{B_0}}=\int_0^{X_B}\frac{dX_B}{-r_B}$$

$$-r_B=\frac{kC_{B0}{}^3\left[(1-X_B)^2\left(1-\frac{1}{2}X_B\right)\right]}{(1-\varepsilon_B X_B)^3}$$

$$\frac{V}{F_{B_0}}=\int_0^{X_B}\frac{(1+\varepsilon_B X_B)^3\,dX_B}{kC_{B_0}^3(1-X_B)^2\left(1-\frac{1}{2}X_B\right)}$$

$$k_2=42.84e^{\frac{-2500}{1.987}\left[\frac{1}{473}-\frac{1}{373}\right]}=87.4\left(\frac{mol}{L}\right)^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

$$C_{B_0}=\frac{(1)(0.5)}{(0.08205)(473)}=1.288\times10^{-2}\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$V=\frac{F_{B0}}{kC_{B0}{}^3}=\int_0^{X_B}\frac{(1+\varepsilon_B X_B)^3\,dX_B}{(1-X_B)^2(1-\frac{1}{2}X_B)}=\frac{2}{(87.40)(1.288x10^{-2})^3}=\int_0^{0.5}\frac{(1+0.25X_B)^3\,dX_B}{(1-X_B)^2(1-\frac{1}{2}X_B)}$$

V=10709.54(0.9312) =9972.72L =9.972m^3

$$h=\frac{9.972}{\pi(0.75)^2}=5.643\,\text{m}$$

$$A_c=\pi r^2=\pi(0.75)^2=1.767\ \text{m}^2$$

$$A_E=2\pi rh=2\pi(0.75)(5.643)=26.592\ \text{m}^2\approx 26.6\ \text{m}^2$$

$$A_T=26.6+2(1.767)=\underline{\underline{30.134\ \text{m}^2}}$$

Si se tienen 16 placas de 2 m^2, entonces se cuenta con 32 m^2 de material.

⇒El único que se puede construir es el PFR 32 m^2 > 30.134 m^2

∴ No le otorgaría el grado.

Problema 8

La fábrica RRL desea producir el compuesto "*R*" de acuerdo con la reacción en fase gas

$$A + B \rightarrow R$$

Para tal motivo se cuenta con un recipiente que tiene un volumen de 400 L y que puede servir como reactor Batch, CSTR o PFR.

El problema es que no se sabe qué tipo de reactor se operará.

Se cuenta con los siguientes datos:

Alimentación de una mezcla que consiste de 50% mol de "*A*" y 50% mol de "*B*", a una presión de 1 atmósfera y 200°C, y un grado de conversión de 60%.

Constante de velocidad= $1.5 \dfrac{\text{L}}{\text{mol-min}}$

Primer orden para cada reactivo.

¿Cuál es el tipo de reactor que propondría usted?

Fundamente su respuesta.

Nota: Considere el comportamiento ideal de los gases y, para la operación discontinua, una operación a volumen constante, con un tiempo de manejo de reactivos y productos igual al de reacción.

Solución:

$$A + B \rightarrow R$$

Fase gas

Reacción de primer orden para cada reactivo *n*=2

Datos:

P= 1 atm

V= 400 L

T= 200°C=473 K

A= 50% mol

B= 50% mol

X_A= 0.6

k= $1.5 \dfrac{\text{L}}{\text{mol-min}}$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} * y_{A_0} = \frac{(1-2)}{1} * (0.5) = -0.5$$

$$C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \frac{P_{T_0} y_{A_0}}{RT} = \frac{(1)(0.5)}{(0.08205)(473)} = 1.288 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = C_{B_0}$$

$$-r_A = kC_A C_B = \frac{kC_A(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)} \frac{\left[C_{B_0} - \frac{b}{a} C_{A_0} X_A\right]}{(1+\varepsilon_A X_A)}$$

$$-r_A = \frac{kC_{A_0}^2(1-X_A)^2}{(1+\varepsilon_A X_A)^2}$$

Para el CSTR (volumen variable)

$$\frac{V}{F_{A_0}}=\frac{X_A}{-r_A}\Rightarrow F_{A_0}=\frac{-r_A V}{X_A}$$

$$F_{A_0}=\frac{\dfrac{kC_{A_0}^2(1-X_A)^2}{(1+\varepsilon_A X_A)^2}}{X_A}=\frac{kC_{A_0}^2(1-X_A)^2 V}{X_A(1+\varepsilon_A X_A)^2}$$

$$F_{A_0}=\frac{(1.5)(1.288\times10^{-2})^2(1-0.6)^2(400)}{(0.6)\left(1-0.5(0.6)\right)^2}=0.054\frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$F_R=F_{R_0}+\frac{r}{a}F_{A_0}X_A\Rightarrow F_R=F_{A_0}X_A$$

Donde

$F_{R_0}=0$ $\qquad \dfrac{r}{a}=1$

$$F_{R\ CSTR}=0.054(0.6)=0.032\frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

Para el PFR (volumen variable):

$$\frac{V}{F_{A0}}=\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A}=\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{\dfrac{kC_{A0}{}^2(1-X_A)^2}{(1+\varepsilon_A X_A)^2}}\qquad \frac{V}{F_{A0}}=\int_0^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2\,dX_A}{kC_{A0}{}^2(1-X_A)^2}$$

$$\frac{400}{F_{A_0}}=\frac{1}{1.5(1.288\times10^{-2})^2}\int_0^{0.6}\frac{(1-0.5X_A)^2\,dX_A}{(1-X_A)^2}$$

$$\frac{400}{F_{A_0}}=4018.62\left[0.9831\right]=3950.7\qquad F_{A_0}=\frac{400}{3950.7}=0.1\frac{\text{mol}}{\text{min}}\qquad F_{R\ PFR}=0.1(0.6)=0.06\frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

Para el Batch (volumen constante)

$$-r_A=kC_AC_B=kC_{A_0}^2(1-X_A)^2$$

$$t_r=C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A}=C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{kC_{A0}{}^2(1-X_A)^2}$$

$$t_r=\frac{1}{kC_{A_0}}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(1-X_A)^2}=\frac{1}{(1.5)(1.288\times10^{-2})}\int_0^{0.6}\frac{dX_A}{(1-X_A)^2}$$

$t_{r=}$ 51.76 [1.5]=77.64 min

$t_C = t_r + t_r = 2\,t_r$

$t_{C=}$ 155.28 min

$$C_{A_0} = \frac{N_{A_0}}{V} \Rightarrow N_{A_0} = VC_{A_0}$$

$$N_{A_0} = (400)(1.288\times10^{-2}) = 5.152\ \text{mol}$$

$$N_{A_0} = F_{A_0} t_c \Rightarrow F_{A_0} = \frac{N_{A_0}}{t_c} = \frac{5.152}{155.28} = 3.3\times10^{-2}\ \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$F_{R\ Batch} = (3.3\times10^{-2})(0.6) = 0.02\frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

Como: $F_{R\ PFR} > F_{R\ CSTR} > F_{R\ Batch}$

El modelo de reactor que conviene es el PFR.

Problema 9

La reacción elemental en fase líquida $A + B \rightarrow C$ se efectúa isotérmicamente en un sistema por lotes con $C_{A_0} = C_{B_0}$ =1 mol / L, a una temperatura de 77°C.

¿Cuánto tardará en lograrse una conversión de 90% si el reactor tiene un volumen de 200 L?

Datos adicionales:

$k_{@300\ K}$= 0.07L/ mol-min

Ea=20 Kcal/ mol

Solución:

$R.L = A$

$C_{A_0} = C_{B_0}$ =1 mol/L

X_A=0.9

V=200 L

$k_{@300\ K}$= 0.07 L/ mol-min

Ea=20 Kcal/ mol=20,000 cal/mol

T = 77°C = 350 K

$$k_2 = 0.07e^{\frac{20000}{1.987}\left[\frac{1}{300}-\frac{1}{350}\right]} = 8.45\left(\frac{\text{L}}{\text{mol-min}}\right)$$

n=2

$$t_r = C_{A_0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A}$$

Reactor Batch (volumen constante)

$$-r_A = kC_AC_B$$

$$C_A = C_{A_0}(1-X_A)$$

$$C_B = C_{B_0} - \frac{b}{a}C_{A_0}X_A$$

$$-r_A = kC_{A_0}^2(1-X_A)(1-X_A)$$

$$-r_A = k^2(1-X_A)(1-X_A)$$

$$-r_A = kC_{A_0}^2(1-X_A)^2$$

$$M = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} \Rightarrow C_{B_0} = MC_{A_0}; M = 1$$

$$\therefore -r_A = kC_{A_0}^2(1-X_A)^2$$

$$t_r = \cancel{C_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_{A0}{}^2(1-X_A)^2}$$

$$t_r = \frac{1}{C_{A_0}k}\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2}$$

$$t_r = \frac{1}{\left(1\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)\left(8.454\frac{\text{L}}{\text{mol-min}}\right)}\int_0^{0.9} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2} = \underline{\underline{1.06\,\text{min}}}$$

Problema 10

La compañía "PIN" planea producir la sustancia "S" a partir de la reacción en fase gas $A \rightarrow R+S$, con una alimentación de A puro. Esta compañía cuenta con información proveniente de una revisión bibliográfica y que básicamente describe dos reactores (Batch y PFR); los datos de estos reactores son los siguientes:

PFR	**Batch**
T=110°C	T=110°C
P_{T0}=1 atm	P_{T0}=1 atm
V=450 L	tm=45 min (tiempos muertos)
X_A=0.75	X_A= 0.75

Se sabe que el reactor PFR proporcionará el valor de la constante de velocidad a 110° C, y que la compañía usará un reactor CSTR del mismo volumen que el Batch.

Encuentre la producción de “S” en el reactor de mezcla completa (CSTR), cuando opera a 220°C y 1 atm.

Nota: Se alimenta un gasto molar igual en los tres reactores de 0.2 mol/min, se conoce que la reacción es de segundo orden y que la energía de activación vale 2500 cal/ mol. El reactor Batch trabaja a volumen constante.

Solución:

Fase gas

A: Puro $\Rightarrow y_{A_0} = 1$

n=2

$F_{A_0} = 0.2$ mol/min

Reactor PFR

T=110°C= 383 K

P_{T0}= 1 atm

V=450 L

X_A=0.75

Reactor PFR (volumen variable)

$$C_{A0} = \frac{y_{A0}P_{T0}}{RT} = \frac{(1)(1)}{(0.08205)(383)} = 3.1821x10^{-2}\,\frac{mol}{L}$$

$$-r_A = kC_A^2$$

$$-r_A = \frac{C_{A_0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)}$$

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_{X_{A_E}}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$-r_A = \frac{kC_{A_0}^2(1-X_A)^2}{(1+\varepsilon_A X_A)^2}$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A_0}$$

$$\varepsilon_A = \frac{(2-1)}{1}(1) = 1$$

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\frac{kC_{A_0}^2(1-X_A)^2}{(1+\varepsilon_A X_A)^2}} = \frac{1}{kC_{A_0}^2}\int_0^{X_A} \frac{(1-X_A)^2 dX_A}{(1-X_A)^2}$$

$$k = \frac{F_{A_0}}{VC_{A_0}^2}\int_0^{X_A} \frac{(1-X_A)^2 dX_A}{(1-X_A)^2} [=] \frac{\text{L}}{\text{mol-min}}$$

$$k = \frac{0.2}{(450)(3.1821x10^{-2})^2}\int_0^{0.75}\frac{(1-X_A)^2\,dX_A}{(1-X_A)^2}[=]\frac{L}{mol-\min}$$

$$k = [0.439][7.2048] = 3.163\frac{\text{L}}{\text{mol-min}}$$

Reactor Batch (volumen constante)

T=110°C=383 K

P_{T0}=1 atm

tm=45 min

X_A=0.75

$$-r_A = kC_A^2$$

$$C_A = C_{A_0}(1-X_A)$$

$$t_r = C_{A_0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{kC_{A_0}^2(1-X_A)^2} = \frac{1}{kC_{A_0}}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(1-X_A)^2}$$

$$t_r = \frac{1}{(3.163)(3.1821\times10^{-2})}\int_0^{0.75}\frac{dX_A}{(1-X_A)^2}$$

tr= (9.9354) (3) =29.8 min

tc= tr + tm =29.8 + 45 =74.8 min

$N_{A_0} = F_{A_0} * t_c = 0.2(74.8) = 14.96\,\text{mol}$

$$V = \frac{N_{A0}}{C_{A0}} = \frac{14.96}{3.1821x10^{-2})} = 473.119L$$

Reactor CSTR (volumen variable)

T=220º C = 483 K; P_{T0}=1 atm; V=470.168 L

$k_{2\,@220^o\,C}$ = ?

$$k_2 = k_1 e^{\frac{-Ea}{R}\left[\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right]}$$

$$k_2 = 3.163e^{\frac{-2500}{1.987}\left[\frac{1}{483}-\frac{1}{383}\right]}$$

k_2= 6.2443 L/ mol-min

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{\frac{kC_{A_0}^2(1-X_A)^2}{(1+X_A)^2}}$$

$$C_{A_0} = \frac{(1)(1)}{(0.08205)(483)} = 2.5233 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\frac{VkC_{A0}{}^2}{F_{A0}} = \frac{X_A(1-X_A)^2}{(1-X_A)^2}$$

$$\frac{(470.168)(6.2443)(2.5233x10^{-2})^2}{0.2} = \frac{X_{A0}(1-X_A)^2}{(1-X_A)^2}$$

$$9.3464 = \frac{X_A(1-X_A)^2}{(1-X_A)^2}$$

$X_A = 0.5966 \approx 0.6$

$$F_S = \cancel{F_{S0}}^{\,0} + \cancel{\frac{s}{a}}^{\,1} F_{A0} X_A$$

$$F_S = F_{A_0} X_A$$

F_S=(0.2) (0.6) = <u>0.12 mol/min</u>

Problemas propuestos

Problema 1

La reacción en fase gas $A+3B\rightarrow C$ tiene la siguiente ecuación cinética:

$-r_A=0.8e^{\frac{-10000}{RT}}P_A^{1.25}P_B^{0.3}$ donde: $-r_A[=]\dfrac{\text{mol}}{\text{L-min}}$; P_A y P_B = atm; T [=] K y R=1.987 $\dfrac{\text{cal}}{\text{mol-K}}$,

esta reacción se lleva a cabo a una presión total y temperatura iniciales de 35 $\dfrac{\text{Kgf}}{\text{cm}^2}$ y 220°C respectivamente, y la corriente de entrada tiene una relación molar $\dfrac{B}{A}=5$.

Se requiere producir 200 Kmol de *C* cada 250 días, mientras se opera un reactor durante 24 horas diarias, con una conversión del 70% respecto del reactivo limitante.

a) Calcule el volumen del reactor CSTR para este propósito.

b) Tomando en cuenta el volumen obtenido en el inciso anterior, determine a qué temperatura deberá operar el reactor para obtener el 90% de conversión.

Respuestas:

a) V = 2161.55 L

b) T=557 K

Problema 2

Se desea realizar la siguiente reacción irreversible en fase líquida:

$$A+3B\rightarrow 2R$$

en un reactor intermitente a 1 atm de presión y 60°C constantes. Se sabe que la reacción es de primer orden respecto de cada reactivo, con un valor de la constante de velocidad de

0.25 $\dfrac{\text{L}}{\text{mol-min}}$; para una producción de 100 $\dfrac{\text{Kmol}}{\text{día}}$ del producto "*R*" y una conversión de 90% del reactivo limitante.

Calcule:

a) El volumen del reactor intermitente para tal objeto si el tiempo muerto es de 900 segundos

b) El volumen del reactor del inciso (a) si trabaja en forma continua

c) El volumen de un reactor tubular para el mismo propósito

Nota: $C_{A_0}=1\dfrac{\text{mol}}{\text{L}}$; $C_{B_0}=2\dfrac{\text{mol}}{\text{L}}$

Respuestas:

a) $V = 1835.18$ L

b) $V = 5247.65$ L

c) $V = 967.12$ L

Problema 3

La descomposición del acetaldehído en fase gas se realizará en un reactor tubular a la presión constante de 2 atm y a 1100 K.

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$

Bajo estas condiciones la reacción es irreversible y la constante de velocidad de reacción es 0.43 L/mol-s. Si se emplea reactivo puro en la alimentación (suministrado en 0.2 Kg/s), determine:

a) El volumen necesario del reactor para obtener el 80% de conversión

b) El volumen de un CSTR requerido para obtener el 80% de conversión bajo las mismas condiciones del reactor tubular

c) El volumen de un reactor intermitente que lleva acabo la reacción a volumen constante, cuando se tienen tiempos muertos de 15 minutos, que opera las 24 horas del día y en el que se obtiene el 80% de conversión

Respuestas:

a) $V = 222.787 m^3$

b) $V = 1393.230\ m^3$

c) $V = 270.388\ m^3$

Problema 4

Se desea obtener 1 mol/h de un producto "R" a 700°C y a 1 atm de presión, el cual resulta a partir de la reacción: $A + B \rightarrow R$

Por experimentación previa se sabe que la reacción es irreversible y de primer orden respecto de cada reactivo, y que el valor de la constante de velocidad es de 1.5 L/mol-min.

La composición de la alimentación gaseosa es de 20% mol de A, 60% mol de B y 20% mol de inerte. Si se quiere lograr una conversión del 90% del reactivo limitante, calcule:

a) El volumen de un reactor continuo tubular (PFR) para dicho propósito

b) El volumen de un reactor continuo de mezcla completa (CSTR)

c) El volumen de un reactor intermitente (Batch) a volumen constante con la misma finalidad, si los tiempos muertos tienen un valor de 60 minutos y las condiciones de alimentación son las mismas del inciso (a).

Respuestas:

a) V = 1470.1810 L

b) V = 5692.1157 L

c) V = 2366 L

Problema 5

Determine el volumen necesario de un reactor tubular ideal para llevar a cabo la reacción en fase gaseosa $A+R \rightarrow S$ cuya expresión cinética es:

$$-r_A = 20(C_A)^2\left(\frac{\text{mol}}{\text{L-min}}\right)$$

Si se desea producir 1 mol/min de "R", alimentando una mezcla que consiste de 50% mol de "A" y 50% mol de un gas inerte, a 100°C y 1 atm de presión constantes, con una conversión de 50%.

Respuesta: V=500.2667 L

Problema 6

Calcule la conversión de un reactor de mezcla completa para llevar a cabo la reacción en fase líquida $A \rightarrow 2R$, cuya constante de velocidad de reacción es: k=3.75(mol/L)$^{-1}$min^{-1} a 60°C. Cuando se alimenta una solución de C_{Ao}=0.5 mol / L y se tiene un tiempo espacial de 2 min.

Respuesta: $X_A=0.6$

Problema 7

Encuentre el valor de los tiempos muertos para un proceso que emplea un reactor intermitente a volumen constante de 200 L de capacidad que realiza la reacción en fase gaseosa $A+B \rightarrow R$, cuya constante de rapidez es: k=13.82 (mol/L)$^{-1}$min^{-1}; si se alimenta con una mezcla equimolar de reactivos a 100°C y 1atm de presión constantes, con 48 moles de "A" por jornada de 8 horas. Se tiene un orden de 1 respecto de cada reactivo y un grado de conversión de 80%.

Respuesta: tm=14.95 min

Problema 8

Un fabricante de sustancias químicas quiere producir el compuesto "R" a partir de la reacción en fase gas $A \rightarrow R+S$, y alimentando "A" puro. Para obtener información se auxilia de un equipo de espionaje industrial que investiga dos empresas, de las cuales una opera un reactor PFR y la otra uno Batch; los datos de estos reactores son:

PFR		Batch	
Temperatura	100ºC	Temperatura	100ºC
Presión	1 atm	Presión	1 atm
Volumen	500 L	Tiempo Muerto	1 h
X_A	0.8	X_A	0.8

Se sabe que el reactor PFR proporciona el valor de la constante de velocidad a 100°C, y también que el fabricante usará un reactor CSTR del mismo volumen que el Batch.

Encuentre la producción de "*R*" en el reactor de mezcla completa (CSTR) cuando éste opera a 200°C y 1 atm.

Nota: Se alimenta un gasto molar igual en los tres reactores de 0.2 mol/min, ya que se conoce que el orden de la reacción es 2 y la energía activada vale 2500 cal/mol. El reactor Batch trabaja a volumen constante.

Respuesta: F_R=0.13 mol / min

Problema 9

La reacción en fase gaseosa $A+B \rightarrow R+2S$ se lleva a cabo con una alimentación que consiste en 10% mol de *A*, 50% mol de *B* y 40% mol de inertes a 2 atm y 300°C. El valor de la constante de velocidad de reacción a 300ºC es de 50 L/mol-min, con un orden 1 respecto de cada reactivo. Si se requiere procesar 300 L/min de esta corriente a la temperatura de alimentación:

a) Calcule el volumen de un reactor tubular continuo (PFR) para lograr una conversión de 70%.

b) Determine el volumen necesario de un reactor continuo tipo tanque (CSTR) para lograr la misma conversión del inciso (a) con las mismas condiciones de alimentación.

c) Encuentre el volumen de un reactor intermitente (Batch) de volumen constante requerido, con las mismas condiciones de alimentación y conversión del inciso (a), considerando que los tiempos muertos tienen un valor igual al tiempo de reacción.

Respuestas:

a) V= 403.8081 L

b) V= 876.2532 L

c) V= 742.445 L

Problema 10

La descomposición del acetaldehído en fase gas se efectuará en un reactor tubular a la presión constante de 1 atm y 800 K.

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$

Bajo estas condiciones la reacción es irreversible y la constante de velocidad de reacción es 0.43 L/mol-s. Si se emplea un reactivo puro en la alimentación que suministra cada 0.1 Kg/s, determine:

a) El volumen del reactor necesario para obtener el 90% de conversión.

b) El volumen de un CSTR requerido para obtener el 90% de conversión bajo las mismas condiciones del reactor tubular.

c) El volumen de un reactor intermitente que lleva a cabo la reacción a volumen constante cuando se tienen tiempos muertos de 30 min, que opere las 24 horas del día y en la que se obtenga el 90% de conversión.

Respuestas:

a) $V = 630.049\ m^3$

b) $V = 7394.474\ m^3$

c) $V = 473.119\ m^3$

Problema 11

La reacción $A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D$ en fase líquida es de segundo orden en ambos sentidos, cuyos siguientes valores de las constantes se obtuvieron a 50°C:

$k_1 = 0.0235\ (L / mol)\ min.^{-1}$ (reacción directa)

$k_2 = 0.001465 (L / mol)\ min.^{-1}$ (reacción inversa)

a) Calcule el volumen del reactor intermitente para producir "C" a una capacidad de 1000 lb/h. Se requieren 20 minutos para cargar el reactor y calentar a 50°C y 10 minutos para enfriar y descargar los productos. La carga inicial del reactor contiene 250 lb del reactivo A y 97.5 lb del reactivo B por cada 100 galones de solución, por lo que se requiere el 10% de conversión por cada ciclo. Considere que la densidad de la mezcla reaccionante es constante.

b) Si el reactor calculado en el inciso anterior se opera en forma continua como un reactor tipo tanque agitado, ¿qué gasto volumétrico se necesita para obtener el 10% de conversión si se parte de las mismas concentraciones en la alimentación?

$PM_A = 96$ $PM_B = 36.5$ $PM_C = 74$ $PM_D = 58.5$

Respuestas:

a) $V = 10303.1301\ L$

b) $\upsilon_0 = 6296.2235 \dfrac{L}{\min}$

Problema 12

El IODO puede producirse por la descomposición de HI de acuerdo con la siguiente reacción:

$$2HI \leftrightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$$

La constante de velocidad para la reacción directa es 0.0132 (L/mol)min^{-1} y la correspondiente constante de equilibrio tiene un valor de 0.0167 a 393°C y 1 atm. Este proceso se realizará en un reactor intermitente que opera a 393°C y 1 atm con una alimentación de HI igual a 60 mol/h, y los tiempos muertos originados por dicho proceso suman 3 horas.

Calcule el volumen del reactor cuando la conversión es del 90% de la conversión de equilibrio.

Respuesta: V = 89.486 m^3

Problema 13

Se llevará a cabo la siguiente reacción en fase gas en un reactor CSTR

$$A \rightarrow B + C$$

Su constante de velocidad es $7.8\times10^{9}\, e^{\frac{-38200}{RT}}$. Calcule el volumen del reactor para obtener el 80% de conversión de A si se tiene una alimentación 2000 mol/h a 610°C y 1 atm.

Respuesta: V = 106.1657 L

Problema 14

La reacción en fase gas $2A \Leftrightarrow R + S$ tendrá lugar en un reactor CSTR, el valor de la constante de equilibrio es 0.0167, el de la constante para la reacción directa es 0.0132(L/mol) min^{-1} a 393°C y 1 atm, y se alimenta al reactor 120 mol/h de reactivo. Calcule el volumen del reactor cuando la conversión es del 95% de la conversión de equilibrio.

Nota: el reactor trabaja a 393°C y 1 atm.

Respuesta: V =1119.788 m^3

Problema 15

La reacción en fase gas $A \rightarrow B + C$ se lleva a cabo en un reactor tubular. Si se sabe que la constante de velocidad es de:

$$7.8\times10^{9}\, e^{\frac{-38200}{RT}} [=] \frac{1}{s}; T[=]K$$

Calcule el volumen del reactor para alcanzar una conversión del 90%, si su alimentación es de 3000 mol/h de reactivo puro a 610°C y 4 atm.

Respuesta: V = 20.4654 L

Problema 16

En una planta química se lleva a cabo la siguiente reacción elemental en fase líquida:

$$2A + B \rightarrow 2C + D$$

Se cuenta con un reactor de mezcla completa CSTR de 800 L de capacidad, que se alimenta con una solución que contiene 1 mol_A/L y 1 mol_B/L a razón de 5 L/min. En estas condiciones se consigue un 95% de conversión del reactivo limitante a 100°C y 2 atm de presión. Debido a problemas en el control automático del reactor, se intenta operarlo en forma intermitente.

a) Si el reactor opera en forma discontinua, ¿cuál sería el tiempo muerto entre cada lote para las mismas condiciones de alimentación y conversión?

b) Si se empleara un reactor tubular (PFR) de 25 L para las mismas condiciones de alimentación, ¿qué conversión se obtendría a la salida de este reactor?

Respuestas:

a) tm=152.64 min

b) X_A= 0.93

Problema 17

La reacción en fase gas $A \rightarrow B$ tiene una constante de velocidad de reacción de 0.0015min^{-1} a 27°C. Esta reacción se efectuará en tubos paralelos de 3 metros de longitud y diámetro interior de 2.54 cm, a una presión de 10 atm y una temperatura de 127°C . Se requiere una producción de 454 Kg/h de B. Si se tiene una energía de activación de 25,000 cal/mol, ¿cuántos tubos se necesitan si la conversión de A es del 90%? Si se emplea un reactor Batch para llevar a cabo la misma reacción con las mismas condiciones y con un tiempo muerto de 30 segundos, ¿cuál será el volumen de este reactor?

Nota: Suponga que los gases son ideales, y A y B tienen el mismo peso molecular (58).

Respuestas:

a) 13.1568 ≈ Tubos

b) V = 258.91 L

Problema 18

La reacción elemental irreversible $2A \rightarrow B$ se efectúa en fase gas en un reactor PFR isotérmico. El reactivo A y un diluyente C se aumentan en una proporción equimolar, y la conversión de A es de 80%. Si se reduce a la mitad la alimentación molar de A, ¿cuál sería la conversión si no se modifica la alimentación molar de C? Suponga un comportamiento ideal y que la temperatura del reactor no cambie.

Respuesta: $X_A = 0.758$

Problema 19

Encuentre el volumen de un reactor tubular ideal para obtener el 95% de conversión de un gas que se polimeriza de acuerdo con la reacción $3A \rightarrow R$ y una $-r_A$=54 mmol/L-min. La alimentación del reactor es de C_{A0} 440 mmol/L y F_{A0} 540 mmol/min.

Respuesta: V=9.5 L

Problema 20

I. Calcule el volumen de un reactor de flujo continuo tipo tanque, para obtener 99.9% de conversión de A en el que se efectúa la reacción $A+B \rightarrow R$ en fase acuosa, cuya alimentación es de 10 mmol de A/L y 2 mol de B/L y tiene un gasto de 400 L/min.

$$-r_A=200C_AC_B \text{ (mol/L-min)}$$

II. Si el reactor trabajara en forma intermitente con tiempos muertos iguales al tiempo de reacción, deduzca su volumen.

Respuestas:

I. V=1004.0201 L

II. V=14.4 L

Problema 21

El doctor Enrique Antropoide recibió una herencia con la que quiere instalar una planta para producir la sustancia "S" de acuerdo con la siguiente reacción elemental en fase gas:

$A+2B \rightarrow R+S$; sin embargo, por error compra un sistema de calentamiento muy costoso, y sólo cuenta con $50,000 para comprar el reactor. El costo significativo del reactor lo da el espesor de éste, y está en función de la expresión $e = (V + 0.05\ T)^{0.2}$.

Donde:

e= espesor del reactor en cm. y su costo es 30,000 $/cm.

V= volumen del reactor en m^3

T= temperatura del reactor en K

Su sistema de calentamiento sólo puede adaptarse a un tanque agitado que trabaja en forma continua o discontinua e isotérmicamente, del que se obtiene un 50% de conversión de reactivo limitante cuando se tiene una alimentación equimolar de 2 mol/min. Los datos siguientes son de bibliografía:

Sistema continuo	*Sistema discontinuo*
P_{T0}=1 atm	P_{T0}=1 atm
T= cte	T=100ºC
V reactor=18.75 m^3	V=cte
	Tiempo muerto=30 min.

Para tener más datos, Antropoide también encontró, en la bibliografía, un reactor PFR de 10 m^3 de volumen que trabaja con la misma reacción y en las condiciones siguientes: alimentación equimolar de 2 mol/min., 1 atm de presión y temperatura de 200ºC, con lo que se consigue el 50% de conversión.

¿Cuál sistema propondría usted? Fundamente su respuesta.

Nota: los reactivos se alimentan a la temperatura y presión a las que trabajan los sistemas de reacción.

El valor del factor prexponencial (A) es $1250\left(\frac{L}{mol}\right)^2 min^{-1}$

Respuesta:

Continuo

T = 423 K

\$ = 62,700

Discontinuo

V = 16.4 m^3

\$ = 60,900

No se puede comprar ninguno con \$ 50,000

Problema 22

La reacción en fase gaseosa $A+B \rightarrow R+3S$, cuya constante cinética es de 1.5 L/mol-h, se efectúa en un reactor tubular de 10 m de largo con una capacidad de 500 L, a 100°C de temperatura y a 1.5 atm de presión. El tiempo espacial en estas condiciones es de 2.3 horas cuando la alimentación contiene 45% mol de A, 30% mol de B y el resto de inertes. Debido a las fallas que presenta el reactor, se decidió desmantelarlo y utilizar el material para construir un tanque de 1.6 m de diámetro. Las tapas del reactor tubular serán desechadas.

Si la temperatura se aumenta a 200°C y la energía de activación de la reacción es de 10000 cal/mol, ¿cómo conviene operarlo, en forma continua o intermitente? Los tiempos muertos se estiman en cinco horas y media.

Respuesta:

$X_{B\ continua}=0.54$

$X_{B\ discontinua}=0.463$

Problema 23

El ftalato de dibutilo (DBP), un plastificante, tiene un mercado potencial de 12 millones de lb/año y se producirá por reacción de n-butanol con ftalato de monobutilo (MBP). La reacción sigue una cinética elemental y se cataliza con H_2SO_4 (volumen despreciable), fase líquida.

O, C_4H_9, OH, O + C_4H_9OH n-BUTANOL → O, O, C_4H_9OH, O, O, C_4H_9OH + H_2O

MBP DBP

Una corriente que contiene (MBP) y n-Butanol se mezclará con el catalizador H_2SO_4 antes de ingresar al reactor. La concentración de (MBP) en la corriente de entrada es de 0.2 lbmol/pie^3, el flujo molar de n-Butanol es 5 veces mayor que el MBP; y la constante de velocidad a 100°F es de 1.2 pie^3/lbmol-h. Se cuenta con un reactor CSTR de 1000 galones que se puede utilizar 30 días al año (operado 24 horas al día).

a) Determine la conversión a la salida del reactor CSTR si es necesario producir un 33% del mercado esperado (es decir, 4 millones de lb/año).

b) En las mismas condiciones de temperatura del inciso (a), ¿qué volumen de un CSTR es necesario para alcanzar una conversión de 85%, con un flujo molar alimentado de MBP igual a 1 lbmol/min?

c) Con los mismos datos de (b), calcule el volumen necesario para alcanzar el 85% de conversión si se usa un reactor PFR.

d) Si se tiene en cuenta que los tiempos para el llenado y otras operaciones de mantenimiento es de 3 horas, ¿cuál es el número mínimo de reactores de 1000 Gal operados por lotes que se necesitarán para cumplir con la producción requerida de 4 millones de lb en un periodo de 30 días?

PM_{DBP}=278 lb/lbmol

Respuestas:

a) $X_A = 0.33$

b) $V = 1706.82\ pie^3$

c) $V = 534 pie^3$

d) $n=4.2 \approx$ 5 reactores

Problema 24

La reacción en fase gaseosa $A + 3B \rightarrow 2R$ se lleva a cabo en un reactor Batch de 229.4 L, que opera con una temperatura de 100° C; la producción de R es de 1 mol por día cuando se tiene una conversión del 50% para el reactivo limitante. Se sabe que las presiones parciales iniciales de los reactivos son 0.6 atm para A, 0.4 atm para B y que adicionalmente la mezcla gaseosa ideal alimentada contiene inertes con una presión parcial de 1atm.

El orden es de uno para cada reactivo, y los tiempos de carga, descarga y limpieza son de 8 horas. Esto requiere de un operador de nombre Enrique Antropoide, el cual percibe un sueldo por el trabajo realizado (con prestaciones) de $135/jornada de 8 horas.

El nuevo dueño de la empresa tiene la idea de despedir al señor Antropoide (sin darle liquidación), para lo cual analizan el siguiente proyecto:

Si el mismo reactor se opera en forma continua y con agitación (CSTR), con las mismas presiones parciales de alimentación, a 200°C y con el resultado de una conversión del 80%, pero se sabe que la relación:

$$\frac{\text{Agitación}}{\text{Producción de R}} = 50000\,\frac{\text{rpm}}{\text{mol}}$$

Con lo que el costo por agitación es de $3x10^{-3}$ $/rpm, entonces:

a) ¿Será conveniente despedir al señor Antropoide y operar en forma continua? Fundamente su respuesta.

b) ¿Será de alguna utilidad el saber que la energía de activación de la reacción es de 2500 cal/mol?

Respuestas:

a) Hay que despedirlo ya que se ahorraría 48$/día

b) Sí es de utilidad conocer la energía de activación (Ea) para calcular k a 200°C

Problema 25

Se estudia en el laboratorio la reacción $A \rightarrow 2R$ en fase líquida, que se realiza en un reactor continuo tipo tanque agitado de 5 L de capacidad, mientras se utiliza una alimentación de A puro de 1mol/L, con los siguientes resultados:

v_0(cm³/s)	T(°C)	C_R a la salida (mol/L)
2	13	1.8
15	13	1.5

a) Se requiere obtener 1000 moles de R en 24 horas, con la operación de un reactor intermitente, hermético a 13°C, que parta de A puro con una concentración de 1 mol/L. Se estima que el tiempo de carga, descarga y limpieza es de 15 minutos, y la conversión es de 95%. Encuentre el volumen del reactor.

b) Calcule el volumen de un reactor continuo tipo tanque agitado que cumpla con los mismos requerimientos del inciso anterior.

Respuestas:

a) V=8.7 L

b) V=64.28 L

Problema 26

Un hidrocarburo gaseoso de alto peso molecular (A) es alimentado en un reactor continuo tipo tanque agitado, calentado a alta temperatura, donde A se desintegra para formar compuestos de menor peso molecular denominados R, la estequiometría aproximada de la reacción es $A \rightarrow 5R$. Cuando se modifica el flujo de alimentación se obtienen diferentes grados de desintegración con los siguientes datos:

F_{Ao}(milimoles/h)	300	1000	3000	5000
C_A *salida* (milimoles/L)	16	30	50	60

El volumen interno del reactor es igual 0.1 L y la concentración de alimentación del hidrocarburo es de 100 milimoles/L. Encuentre la ecuación de rapidez que represente la desintegración de A.

Respuesta: $-r_A = 100\ C_A$ mol/L-h

Problema 27

La reacción elemental en fase gas $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow C_2H_6 + 2CH_3COCH_3$ se efectúa isotérmicamente en un reactor de flujo sin caida de presión. La velocidad de reacción específica a 50°C es de 1×10^{-4} min^{-1} y la energía de activación es de 85 KJ/mol. Peróxido de diterbutilo puro entra en el reactor a 10 atm y 127°C, con una velocidad de flujo molar de 2.5 mol/min. Calcule el volumen del reactor y el espacio tiempo necesarios para alcanzar una conversión de 90% en:

a) Un reactor CSTR

b) Un reactor PFR

c) Si se supone que la reacción es reversible con keq = 0.025 mol^2/L^2 calcule nuevamente los incisos a) y b) para alcanzar una conversión que sea un 90% de la conversión de equilibrio (la k para la reacción directa es la utilizada en los incisos anteriores).

R=8.31 J/mol-K

Respuestas:

a) V=4700 L

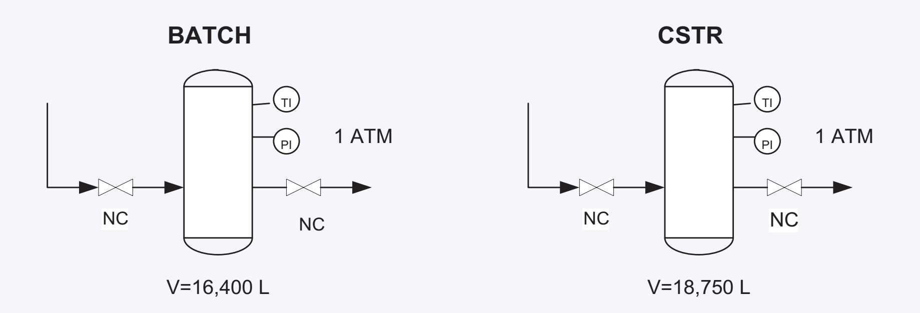
b) V= 952 L

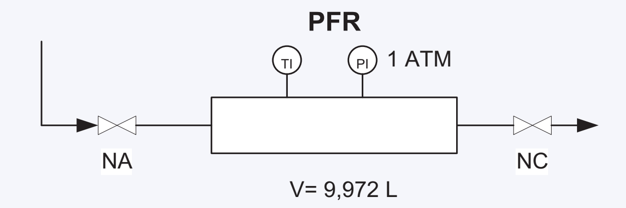
c) V= 1200 L **a)**

V= 270.4 L **b)**

Problema 28

Se necesita producir el compuesto "R" de acuerdo con la reacción elemental en fase gas $A+2B \rightarrow R+S$, pero se sabe que este compuesto se degrada a una temperatura mayor a 100ºC, y se tienen tres reactores para llevar a cabo la reacción:





¿En cuál o cuáles de los tres reactores es factible realizar la reacción?

La alimentación es equimolar para los tres reactores ($F_{B_0} = F_{S_0} = 2\,{}^{mol}/_{min}$), de los que se obtiene una conversión del 50% del reactivo limitante. La energía de activación de la reacción es de 2500 cal/mol y el factor prexponencial (A) es 1250 L^2/mol^2-min.

El reactor Batch trabaja a *volumen constante,* con un tiempo muerto de 0.2857 veces el tiempo de reacción.

Respuesta: En el reactor Batch, ya que T= 100ºC

Problema 29

La reacción en fase gas $A \rightarrow R+S$ se realiza en un reactor Batch a volumen constante, a 100ºC y a 1 atmósfera de presión inicial. Para tener información, se investigaron dos reactores que llevan a cabo la misma reacción, un CSTR y un PFR, los cuales tienen el mismo volumen que el Batch.

Los datos conocidos de estos reactores son:

CSTR	*PFR*
Conversión 50%	Conversión 50%
Temperatura 100ºC	Temperatura 100ºC
Presión 1 atm	Presión 1 atm
Flujo molar inicial de *A*= 2.37 mol/min	

Se conoce que la producción del reactor Batch es 15% mayor que la del PFR.

Datos adicionales:

- Constante de velocidad @ 100ºC; *k*=20 L/mol-min
- Se alimenta *A* puro en los 3 reactores

Calcule el tiempo máximo de carga, descarga y limpieza (tiempos muertos) con que debe operar el reactor Batch para obtener el 50% de conversión.

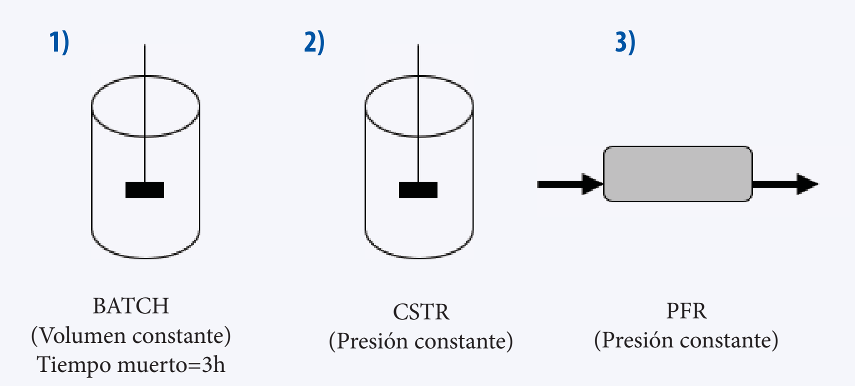
Respuesta: *tm* = 0.7663 min

Problema 30

La descomposición en fase gaseosa del acetaldehído procede de acuerdo con la siguiente reacción:

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$

Se desea producir 0.257 Kg/día de metano, a 518ºC (k=1.72 L/mol-min.) y a 1 atm. de presión, para alcanzar una conversión de 80% al alimentar el acetaldehído puro en los reactores siguientes:



Determine el volumen requerido de cada reactor.

Respuestas:

V_{BATCH} =300 L

V_{CSTR}=2214.46 L

V_{PFR}=354 L

Problema 31

Se desea efectuar la reacción en fase gas $A \rightarrow B$ en un reactor tubular que consta de 50 tubos paralelos de 40 pies de longitud y un diámetro interior de 0.75 pulgadas. Experimentos en escala de laboratorio arrojaron una constante de velocidad para la reacción de primer orden 0.00152 s^{-1} @ 200°F, y de 0.0740 s^{-1} @ 300°F. ¿A qué temperatura se deberá operar el reactor si se quiere alcanzar una conversión de A de 80%, con una velocidad de alimentación de 500 lb/h de *A* puro y una presión operativa de 100 Psig? El peso molecular de *A* es de 73. Las desviaciones respecto del comportamiento ideal son mínimas y la reacción inversa es insignificante en estas condiciones.

Respuesta: T=278°F

6 Arreglo de reactores y recirculación

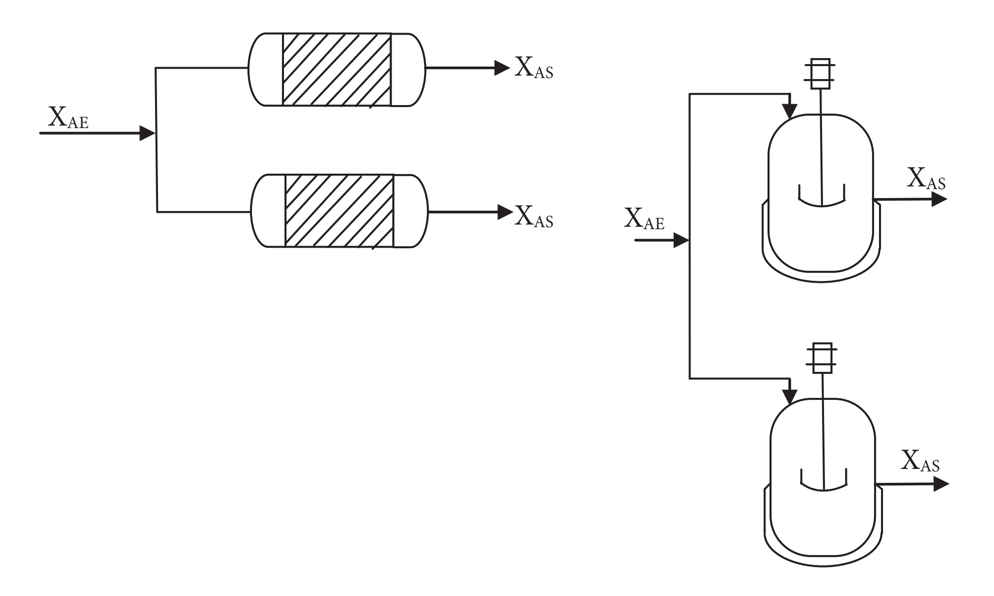
Tipos de arreglo

Antes de examinar la recirculación de reactores continuos, tenemos que explorar los tipos de arreglo de los mismos. Por su finalidad y tipo, los reactores continuos se pueden acomodar de acuerdo a dos tipos de arreglo:

- Arreglo en paralelo; y
- Arreglo en serie

Arreglo en paralelo

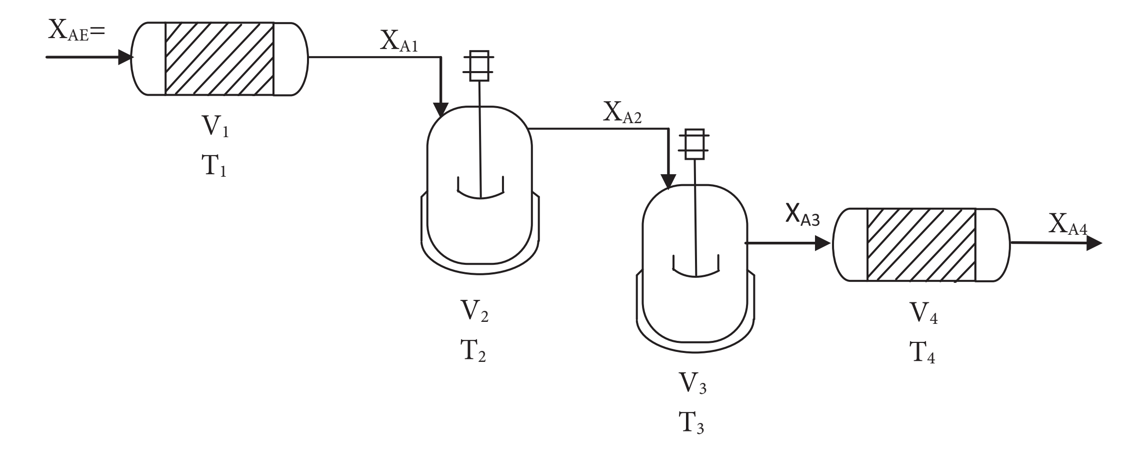
Los reactores en paralelo se usan en casos especiales, de acuerdo con la especificación del proceso.



Hallar arreglos en paralelo es poco común, por lo que este capítulo se centra principalmente en los arreglos en serie, tal como se muestra en los ejemplos siguientes.

Arreglo en serie

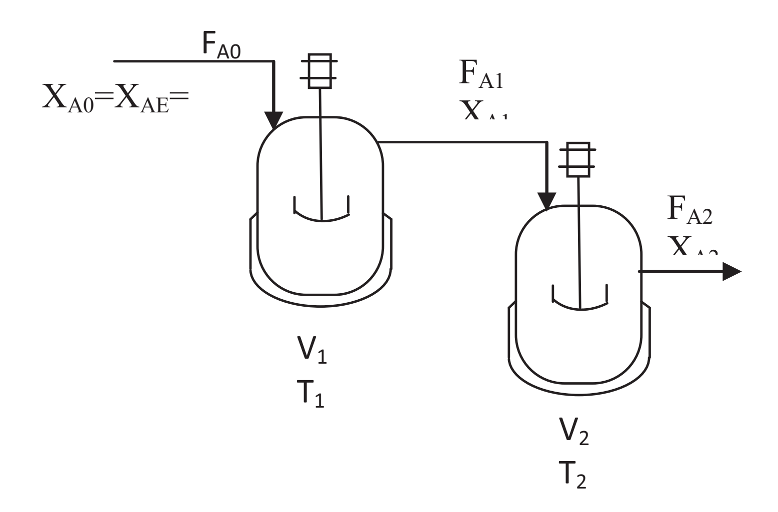
Lo más común, por su versatilidad, es encontrar arreglos en serie.



Primer reactor $\frac{V_1}{F_{A_0}} = \int_0^{X_{A_1}} \frac{dX_A}{-r_A}$ Segundo reactor $\frac{V_2}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_2} - X_A}{(-r_A)_2}$

Tercer reactor $\frac{V_3}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_3} - X_{A_2}}{(-r_A)_3}$ Cuarto reactor $\frac{V_4}{F_{A_0}} = \int_{X_{A_3}}^{X_{A_4}} \frac{dX_A}{(-r_A)_4}$

En el siguiente ejemplo se examinan dos reactores:



Primer reactor $\frac{V_1}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_1}}{(-r_A)_1}$ Segundo reactor $\frac{\quad}{F_A} \quad \frac{X_{A_2} \quad X_{A_1}}{(\quad r_A)}$

Ecuación general B. M:

Entrada = Salida "A" + Acumulación "A" + Desaparición por reacción de "A"

$$E_A = S_A + A_A + R_A$$

Primer reactor $F_{A_0} = F_{A_1} + (-r_A)_1 V_1$ **(1)**

Segundo reactor $F_{A_1} = F_{A_2} + (-r_A)_2 V_2$ **(2)**

$$F_{A_0} = F_A + 0 + (-r_A)V$$

Del balance de "A":

$$F_{A_1} = F_{A_0}(1 - X_{A1}) \quad \textbf{(3)}$$

$$F_{A_2} = F_{A_0}(1 - X_{A2}) \quad \textbf{(4)}$$

Sustitución de (3) en (1):

$$F_{A_0} = F_{A_0}(1 - X_{A_1}) + (-r_A)_1 V_1 \quad \textbf{(5)}$$

$$F_{A_0} = F_{A_0} - F_{A_0} X_{A_1} + (-r_A)_1 V_1$$

$$-F_{A_0} X_{A_1} + (-r_A)_1 V_1$$

$$\boxed{\frac{V_1}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_1}}{(-r_A)_1}}$$ **ECUACIÓN DE DISEÑO PARA EL PRIMER REACTOR (6)**

Sustitución de (3) y (4) en (2):

$$F_{A_0}(1 - X_{A_1}) = F_{A_0}(1 - X_{A_2}) + (-r_A)_2 V_2 \quad \textbf{(7)}$$

$$\cancel{F_{A0}} - F_{A0} X_{A1} = \cancel{F_{A0}} - \cancel{F_{A0}} X_{A2} + (-r_A)_2 V_2 \quad \textbf{(8)}$$

$$F_{A_0}(X_{A_2} - X_{A_1}) = (-r_A)_2 V_2 \quad \textbf{(9)}$$

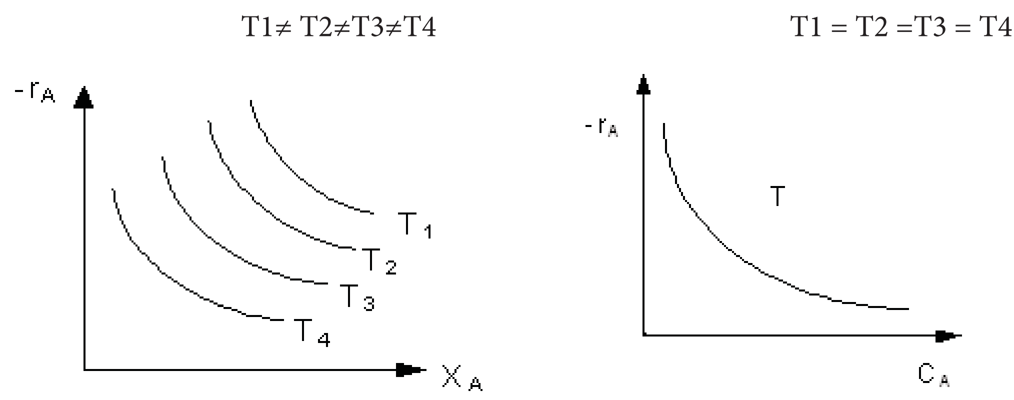
$$\Rightarrow \frac{V_2}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_2} - X_{A_1}}{(-r_A)_2}$$ **ECUACIÓN DE DISEÑO PARA EL SEGUNDO REACTOR (6)**

Casos particulares

A) Método de Jones

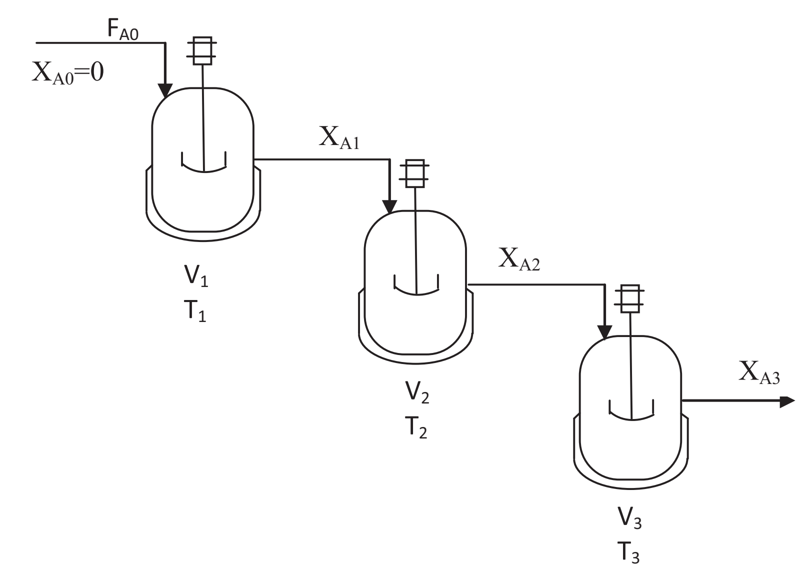
El método de Jones se utiliza para reactores de mezcla completa conectados en serie. Por ser un método gráfico, requiere de un abanico de curvas donde se nuestra la velocidad de reacción contra la conversión o concentración.

T1≠ T2≠T3≠T4 T1 = T2 =T3 = T4



Estas gráficas se pueden obtener auxiliándose de la expresión cinética o de la expresión de la velocidad de reacción. El inconveniente de este método, así como de todo método gráfico, es la imprecisión en la toma de lecturas.

La metodología de solución de este método se ilustra en el ejemplo, considerando el siguiente tema.



Para el primer reactor:

$$\frac{V_1}{F_{A_0}} = \frac{\tau_1}{C_{A_0}} \frac{X_{A_1} - X_{A_0}}{(-r_A)_1} \rightarrow (-r_A)_1 = \frac{C_{A_0}}{\tau_1}(X_{A_1} - X_{A_0})$$

$$y = m * x \rightarrow \quad \text{Ecuación de la recta}$$

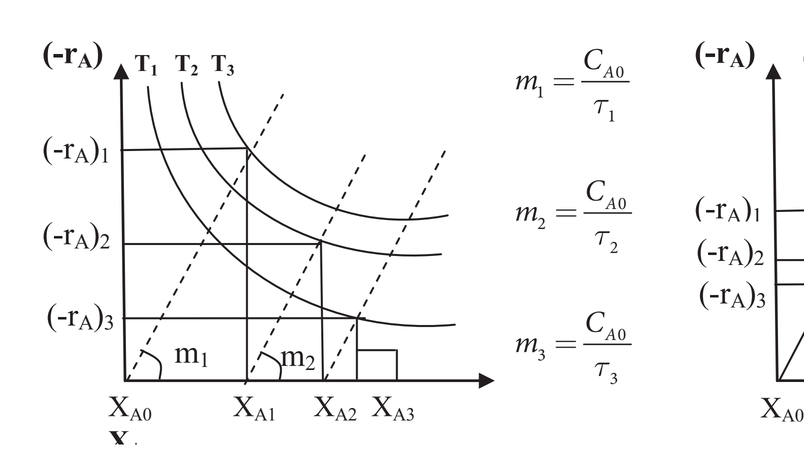
$$y = (-r_A)_1, m = \frac{C_{A_0}}{\tau_1}, (X_{A_1} - X_{A_0})$$

Para el segundo reactor:

$$\frac{V_2}{F_{A_0}} = \frac{\tau_2}{C_{A_0}} \frac{X_{A_2} - X_{A_1}}{(-r_A)_2} \rightarrow (-r_A)_2 = \frac{C_{A_0}}{\tau_2}(X_{A_2} - X_{A_1})$$

Para el tercer reactor:

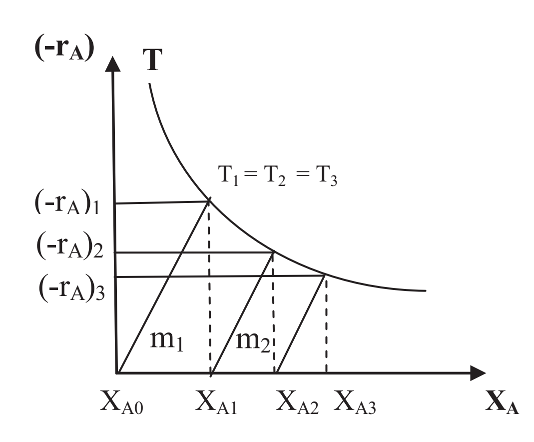
$$\frac{V_3}{F_{A_0}} = \frac{\tau_3}{C_{A_0}} \frac{X_{A_3} - X_{A_2}}{(-r_A)_3} \rightarrow (-r_A)_3 = \frac{C_{A_0}}{\tau_3}(X_{A_3} - X_{A_2})$$



$$m_1 = \frac{C_{A0}}{\tau_1}$$

$$m_2 = \frac{C_{A0}}{\tau_2}$$

$$m_3 = \frac{C_{A0}}{\tau_3}$$



B) Reacciones de primer orden en reactores de mezcla completa a volumen constante

Para el primer reactor:

$$\frac{\tau_1}{C_{A_0}} = \frac{X_{A_1} - X_{A_0}}{k_1 C_{A_1}} = \frac{1 - \frac{C_{A_1}}{C_{A_0}}}{k_1 C_{A_1}}$$

Para el segundo reactor: $$\frac{\tau_2}{C_{A_0}}=\frac{X_{A_2}-X_{A_1}}{k_2C_{A_2}}=\frac{\left(1-\frac{C_{A_2}}{C_{A_0}}\right)-\left(1-\frac{C_{A_1}}{C_{A_0}}\right)}{k_2C_{A_2}}$$

Para el tercer reactor: $$\frac{\tau_3}{C_{A_0}}=\frac{X_{A_3}-X_{A_2}}{k_3C_{A_3}}=\frac{\left(1-\frac{C_{A_3}}{C_{A_0}}\right)-\left(1-\frac{C_{A_2}}{C_{A_0}}\right)}{k_3C_{A_3}}$$

Para "N" reactores: $$\frac{\tau_N}{C_{A_0}}=\frac{X_{A_N}-X_{A_{N-1}}}{k_NC_{A_N}}=\frac{\left(1-\frac{C_{A_N}}{C_{A_0}}\right)-\left(1-\frac{C_{A_{N-1}}}{C_{A_0}}\right)}{k_NC_{A_N}}$$

Para el primer reactor:

$$\frac{\tau_1}{\cancel{C_{A0}}}=\frac{1-\frac{C_{A1}}{C_{A0}}}{k_1C_{A1}}=\frac{\frac{C_{A0}-C_{A1}}{\cancel{C_{A0}}}}{k_1C_{A1}}$$

$$\tau_1k_1C_{A1}=C_{A0}-C_{A1}$$
$$\tau_1k_1C_{A1}+C_{A1}=C_{A0}\Rightarrow(\tau_1k_1+1)C_{A1}=C_{A0}$$

$$\therefore\frac{C_{A_1}}{C_{A_0}}=\frac{1}{\tau_1k_1+1}$$

Para el segundo reactor:
$$\frac{C_{A_2}}{C_{A_1}}=\frac{1}{\tau_2k_2+1}$$

Para el tercer reactor:
$$\frac{C_{A_3}}{C_{A_2}}=\frac{1}{\tau_3k_3+1}$$

Para "N" reactores:
$$\frac{C_{A_N}}{C_{A_{N-1}}}=\frac{1}{\tau_Nk_N+1}$$

Si multiplicamos todos los elementos de las cuatro últimas expresiones.

$$\left(\frac{C_{A1}}{C_{A0}}\right)\text{x}\left(\frac{C_{A2}}{C_{A1}}\right)\text{x}\left(\frac{C_{A3}}{C_{A2}}\right)\text{x}\ldots\text{x}\left(\frac{C_{A_N}}{C_{A_{N-1}}}\right)=\left(\frac{1}{1+k_1\tau_1}\right)\text{x}\left(\frac{1}{1+k_2\tau_2}\right)\text{x}\left(\frac{1}{1+k_3\tau_3}\right)\text{x}\ldots\text{x}\left(\frac{1}{1+k_N\tau_N}\right)$$

$$\left(\frac{C_{A1}}{C_{A0}}\right)x\left(\frac{C_{A2}}{C_{A1}}\right)x\left(\frac{C_{A3}}{C_{A2}}\right)x\ldots x\left(\frac{C_{A_N}}{C_{A_{N-1}}}\right) \Rightarrow \frac{C_{A_N}}{C_{A0}}=\frac{C_{A0}(1-X_{AN})}{C_{A0}}=1-X_{AN}$$

$$1-X_{AN}=\frac{C_{A_N}}{C_{A0}}=\frac{1}{(1+k_1\tau_1)x(1+k_2\tau_2)x(1+k_3\tau_3)x\ldots x(1+k_N\tau_N)}$$

Donde "N" es el número de reactores.

Si los reactores trabajan a la misma temperatura

$k_1 = k_2 = k_3 = k_N$

$$1-X_{A_N}=\frac{C_{A_N}}{C_{A0}}=\frac{1}{(1+k\tau_1)x(1+k\tau_2)x(1+k\tau_3)x\ldots x(1+k\tau_N)}$$

Si, además, los reactores trabajan con el mismo volumen:

$\tau_1=\tau_2=\tau_3=\tau_N$

$$\boxed{1-X_{A_N}=\frac{C_{A_N}}{C_{A_0}}=\frac{1}{(\tau k_1+1)^N}}$$

C) Método de las raíces para reacciones irreversibles de segundo orden, en reactores de mezcla completa (CSTR) iguales, a volumen de reacción constante y a la misma temperatura

Dos casos:

Caso 1: $A \rightarrow PRODUCTOS$ segundo orden

Caso 2: $Aa + bB \rightarrow PRODUCTOS$ segundo orden

Siempre y cuando $C_{A_0}=C_{B_0}$ y $a=b$.

Nota: Como el volumen es constante $\Rightarrow \tau$ es constante

Para el primer reactor: $$\frac{\tau_1}{C_{A0}}=\frac{X_{A1}-X_{A0}}{kC_{A1}^{\ 2}}=\frac{\left(1-\frac{C_{A1}}{C_{A0}}\right)-\left(1-\frac{C_{A0}}{C_{A0}}\right)^{\nearrow 0}}{kC_{A1}^{\ 2}}=\frac{\frac{C_{A0}-C_{A1}}{C_{A0}}}{kC_{A1}^{\ 2}}$$

Con el despeje de C_{A_1}

$$k\tau C_{A_1}^{\ 2}+C_{A_1}-C_{A_0}=0$$

$ax^2 + bx + c = 0$ (Ecuación de segundo grado)

Solución fórmula general:

$$C_{A_1} = \frac{-2 + 2\sqrt{1 + 4k\tau C_{A_0}}}{4k\tau} \qquad x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \rightarrow \text{Se usa signo positivo (+)}$$

$$x = C_{A_1}$$

$$C_{A_1} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{A_0}}}{2k\tau}$$

Multiplicando por $2/2$

$$C_{A_1} = \frac{2}{2}\left[\frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{A_0}}}{2k\tau}\right]$$

Para el segundo reactor:

$$\frac{\tau_2}{C_{A_0}} = \frac{X_{A_2} - X_{A_1}}{k_2 C_{A_2}{}^2} = \frac{\left(\cancel{1} - \frac{C_{A_2}}{C_{A_0}}\right) - \left(\cancel{1} - \frac{C_{A_1}}{C_{A_0}}\right)}{k_2 C_{A_2}{}^2}$$

$$\frac{\tau_2}{\cancel{C_{A0}}} = \frac{\frac{C_{A2} - C_{A1}}{\cancel{C_{A0}}}}{k_2 C_{A2}{}^2}$$

$$C_{A_2} = \frac{-2 + 2\sqrt{1 + 4k\tau C_{A_1}}}{4k\tau}$$

Sustituyendo C_{A_1} en C_{A_2}

$$C_{A_2} = \frac{1}{4k\tau}\left[-2 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4\tau C_{A_0}}}\right]$$

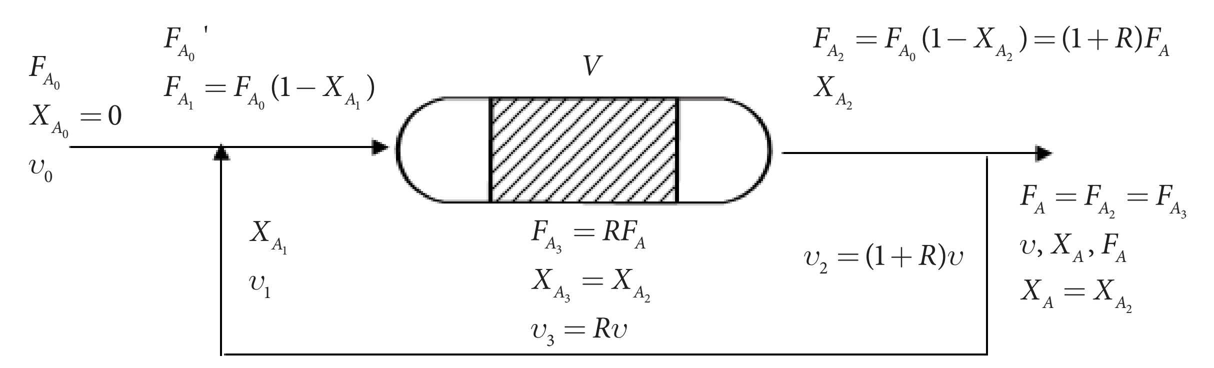
Para "N" reactores:

$$\frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{X_{A_N} - X_{A_{N-1}}}{k C_{A_N}{}^2} = \frac{\left(1 - \frac{C_{A_N}}{C_{A0}}\right) - \left(1 - \frac{C_{A_{N-1}}}{C_{A0}}\right)}{k C_{A_N}{}^2}$$

$$C_{A_N} = \frac{1}{4k\tau}\left[-2 + 2\left(\sqrt{-1 + \ldots 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4k\tau C_{A_0}}}}\right)\right]^N$$ **ECUACIÓN GENERAL**

Recirculación

Reactor tubular con recirculación



R = *Recirculación*: La relación entre el gasto volumétrico que regresa a la entrada del reactor entre el gasto volumétrico que sale del sistema.

$$R = \frac{\upsilon_{\text{Regresa}}}{\upsilon_{\text{Sale del sistema}}} = \frac{\upsilon_3}{\upsilon} = \frac{R\upsilon}{\upsilon} = R$$

donde: $\upsilon =$ Gasto Volumétrico

Límites:

Si $R = 0 \rightarrow$ se comporta como un reactor tubular sin recirculación (ideal)

Si $R = \infty \rightarrow$ se comporta como un reactor tubular sin recirculación (ideal)

Determinación de la ecuación de diseño según el diagrama:

$$\frac{V}{F_{A_0}'} = \frac{\tau}{C_{A_1}} = \int_{X_{A_1}}^{X_{A_2}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$F_{A_0}' = \begin{bmatrix} \text{"A" que entre en una} \\ \text{corriente recirculada no convertida} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{"A" que entra en la} \\ \text{alimentación nueva} \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow F_{A0}' = RF_{A0} + F_{A0} = (R+1)F_{A0}$$

Por otro lado:

$$C_{A_1} = C_{A_0}\left[\frac{1 - X_{A_1}}{1 + \varepsilon_A X_{A_1}}\right] = \frac{F_{A_1}}{\upsilon_1} = \frac{F_{A_0} + RF_A}{\upsilon_0 + R\upsilon} = \frac{F_{A_0} + RF_{A_0}(1 - X_{A_2})}{\upsilon_0 + R\upsilon_0(1 + \varepsilon_A X_{A_2})}$$

$$\not{C}_{A0} = \left[\frac{(1 - X_{A1})}{(1 + \varepsilon_A X_{A1})}\right] = \left[\frac{1 + R(1 - X_{A2})}{1 + R(1 + \varepsilon_A X_{A2})}\right]\frac{F_{A0}}{\upsilon_0} = \not{C}_{A0}\left[\frac{1 + R(1 - X_{A2})}{1 + R(1 + \varepsilon_A X_{A2})}\right]$$

$$\left[\frac{(1-X_{A_1})}{(1+\varepsilon_A X_{A_1})}\right]=\left[\frac{1+R(1-X_{A_2})}{1+R(1+\varepsilon_A X_{A_2})}\right]$$

Si $(1-X_{A_1})\left[1+R(1+\varepsilon_A X_{A_2})\right]=(1+\varepsilon_A X_{A_1})\left[1+R(1-X_{A_2})\right]$

$$\cancel{1}+\cancel{R}+R\varepsilon_A X_{A2}-X_{A1}-RX_{A1}-\cancel{R\varepsilon_A X_{A1}X_{A2}}=\cancel{1}+\cancel{R}-RX_{A2}+\varepsilon_A X_{A1}+\varepsilon_A RX_{A1}-\cancel{R\varepsilon_A X_{A1}X_{A2}}$$

$$R\varepsilon_A X_{A_2}-X_{A_1}(1+R)=-RX_{A_2}+\varepsilon_A X_{A_1}(1+R)$$

$$R\varepsilon_A+RX_{A_2}=X_{A_1}(1+R)+\varepsilon_A X_{A_1}(1+R)$$

$$RX_{A2}\cancel{(\varepsilon_A+1)}=X_{A1}(1+R)\cancel{(\varepsilon_A+1)}$$

$$\Rightarrow X_{A_1}=\frac{R}{1+R}X_{A_2}$$

Si $\dfrac{V}{F_{A_0}{}'}=\displaystyle\int_{X_{A_1}}^{X_{A_2}}\frac{dX_A}{-r_A}$ con $F_{A_0}{}'=(R+1)F_{A_0}$ tenemos:

$$\frac{V}{F_{A_0}(1+R)}=\int_{X_{A_1}=\frac{R}{R+1}X_{A_2}}^{X_{A_2}}\frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\therefore\frac{V}{F_{A_0}}=(1+R)\int_{\frac{R}{R+1}X_{A_2}}^{X_{A_2}}\frac{dX_A}{-r_A}$$

ECUACIÓN DE DISEÑO DEL REACTOR TUBULAR CON RECIRCULACIÓN

Problemas resueltos

Problema 1

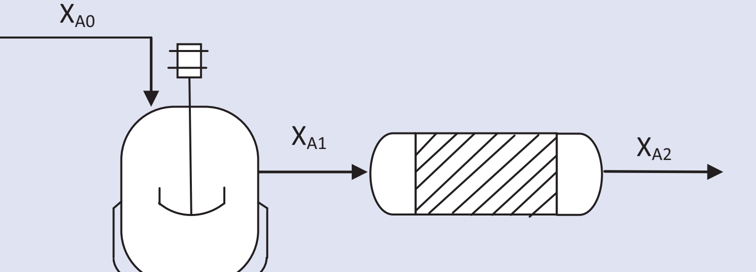
La reacción en fase líquida $A + B \rightarrow R$ se lleva a cabo en un reactor continuo de mezcla completa (CSTR) de 2000 L, y también en un reactor tubular (PFR) de 1960 L, conectados ambos en serie. El gasto volumétrico con el que se alimenta al primer reactor es de 4000 L/h, la solución alimentada tiene una concentración inicial de *A* con un valor de 2.5 mol/L y concentración inicial de *B* de 3 mol/L.

La cinética de la reacción es: $-r_A = 5C_AC_B \ [=] \ {}^{mol}\!/_{L-h}$

Calcule:

a) Conversión intermedia

b) Conversión final



Solución:

Fase líquida:

V = constante

Para el primer reactor (ecuación de diseño)

$$\frac{V_1}{F_{A_0}} = \frac{V_1}{\upsilon_0 C_{A_0}} = \frac{X_{A_1} - X_{A_0}}{-r_{A_1}} = \frac{X_{A_1} - X_{A_0}}{kC_AC_B}$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \qquad C_B = C_{B_0} - \frac{b}{a}C_{A_0}X_A$$

$$\text{Si } \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} = M \Rightarrow C_{B_0} = MC_{A_0} \qquad \therefore C_B = C_{A_0}\left(M - \frac{b}{a}C_{A_0}X_A\right)$$

La ecuación de diseño para el primer reactor es:

$$\frac{V_1}{\cancel{C_{A0}}\upsilon_0} = \frac{X_{A1} - X_{A0}}{5C_{A0}^{\cancel{2}}(1 - X_{A1})\left(M - \cancel{\frac{b}{a}}^{\,1} X_{A1}\right)}$$

$$\frac{V_1}{\upsilon_0} = \frac{X_{A_1} - X_{A_0}}{5C_{A_0}(1 - X_{A_1})(M - X_{A_1})}$$

Para el segundo reactor

$$M = \frac{3}{2.5}$$

$$\frac{V_2}{v_0} = \int_{X_{A_1}}^{X_{A_2}} \frac{dX_A}{5C_{A_0}(1-X_A)(M-X_A)}$$

Sustituyendo valores para el primer reactor

$$\frac{2000L}{4000L} = \frac{X_{A1}}{5(2.5)(1-X_{A1})\left(\frac{3}{2.5}-X_{A1}\right)}$$

a) $\boxed{X_{A_1} = 0.7413}$

Sustituyendo valores para el segundo reactor

$$\frac{1960L}{4000L} = \int_{0.7413}^{X_{A_2}} \frac{dX_A}{5(2.5)(1-X_A)\left(\frac{3}{2.5}-X_A\right)}$$

b) $\boxed{X_{A_2} = 0.9603}$

Problema 2

Se tiene un reactor de recirculación cuya capacidad es de 2500 L, donde se lleva a cabo la reacción elemental en fase líquida siguiente: $A + B \rightarrow R + S$. La alimentación se suministra cada 5 L/min, con lo que se obtiene un 70% de conversión cuando se trabaja con iguales concentraciones de reactivos y opera con una recirculación de 1.2; se piensa añadir a esta unidad un tanque agitado (CSTR) del mismo volumen, colocándolo a la salida del reactor tubular y el cual opera a régimen permanente.

Determine el grado de conversión a la salida del segundo reactor.

Solución:

$A + B \rightarrow R + S$

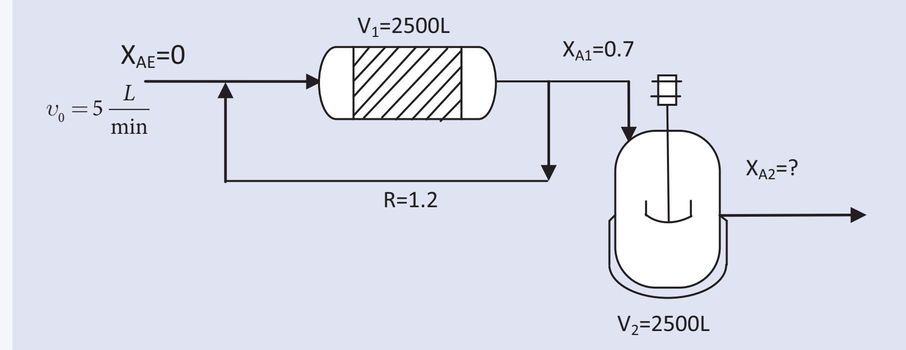
Por ser elemental n = 2

Irreversible

Fase líquida $\Rightarrow V = cte.$

$-r_A = kC_A C_B$ como $C_{A_0} \quad C_{B_0}$ y $a = b = 1$

$$\Rightarrow -r_A = kC_A^{\ 2} \quad \text{si} \quad C_A = C_{A_0}(1-X_A) \qquad \therefore -r_A = kC_{A_0}^{\ 2}(1-X_A)^2$$



Para el primer reactor (ecuación de diseño)

$$\frac{V_1}{C_{A_0}v_0} = (1+R)\int_{\frac{R}{R+1}X_{A_1}}^{X_{A_1}} \frac{dX_A}{-r_A} = (1+R)\int_{\frac{R}{R+1}X_{A_1}}^{X_{A_1}} \frac{dX_A}{kC_{A_0}^{\ 2}(1-X_A)^2}$$

$$\frac{V_1}{v_0} = \frac{(1+R)}{kC_{A_0}}\int_{\frac{R}{R+1}X_{A_1}}^{X_{A_1}} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2} \qquad \textbf{(1)}$$

Para el segundo reactor

$$\frac{V_2}{v_0} = \frac{X_{A_2}-X_{A_1}}{kC_{A_0}(1-X_{A_2})^2} \qquad \textbf{(2)}$$

Al dividir la ecuación (1) entre la ecuación (2):

$$\frac{\dfrac{V_1}{v_0}}{\dfrac{V_1}{v_0}} = \frac{\dfrac{(1+R)}{kC_{A_0}}\displaystyle\int_{\frac{R}{R+1}X_{A_1}}^{X_{A_1}} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2}}{\dfrac{X_{A_2}-X_{A_1}}{kC_{A_0}(1-X_{A_2})^2}}, \quad V_1 = V_2$$

Sustituyendo valores:

$$1 = \frac{(1+1.2)\displaystyle\int_{\frac{1.2}{1.2+1}0.7}^{0.7} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2}}{\dfrac{X_{A_2}-0.7}{(1-X_{A_2})^2}}$$

$$\boxed{X_{A2} = 0.82}$$

Problema 3

La reacción en fase líquida $2A \rightarrow$ PRODUCTOS; efectuará en 3 reactores continuos tipo tanque agitado (CSTR) de 1500 L cada uno, colocados en serie.

La cinética de la reacción es $-r_A = kC_A^{\ 2}$ donde $k = 1.1 \frac{L}{mol-h}$.

La temperatura a la cual trabaja el sistema es de 50º C (constante) en los 3 reactores y la C_{A0} = 1 mol/L

Calcule:

a) ¿Con qué gasto volumétrico se puede alimentar al sistema?

b) Las conversiones X_{A_1} y X_{A_2}

Nota: La conversión a la salida del último reactor es del 80%

Solución:

Fase líquida $\Rightarrow V = cte.$

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$$

$$-r_A = kC_{A0}^{\ 2}(1 - X_A)^2$$

Primer reactor:

$$\frac{V_1}{F_{A0}} = \frac{V_1}{\upsilon_0 C_{A0}} = \frac{X_{A1} - X_{A0}}{kC_{A0}^{\ 2}(1 - X_{A1})^2} \quad \Rightarrow \frac{1500}{\upsilon_0^{\ *}} = \frac{X_{A1} - 0}{(1.1)(1)(1 - X_{A1})^2} \tag{1}$$

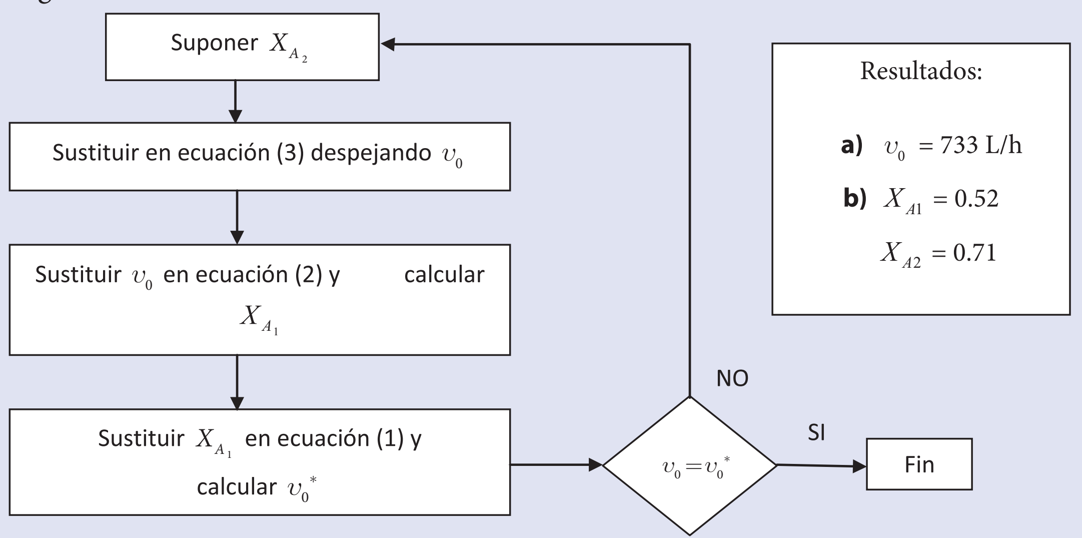
Segundo reactor:

$$\frac{1500}{\upsilon_0} = \frac{X_{A_2} - X_{A_1}}{(1.1)(1)(1 - X_{A_2})^2} \tag{2}$$

Tercer reactor:

$$\frac{1500}{\upsilon_0} = \frac{X_{A_3} - X_{A_2}}{(1.1)(1)(1 - X_{A_3})^2} = \frac{0.8 - X_{A_2}}{(1.1)(1)(1 - 0.8)^2} \tag{3}$$

Algoritmo de solución:



Problema 4

Se realizará la siguiente reacción en fase gas a 100ºC y 1 atmósfera (constantes):

$$2A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R + S$$

Para ello, se usará un reactor tubular con recirculación para obtener 40% de conversión del reactivo limitante, se suministrará con una alimentación que contiene 20% mol de A, 70% mol de B y 10% mol de inertes; el gasto volumétrico inicial es de 10 L/min antes de mezclarse con la corriente recirculada.

$k_1 = 1.2$ L / mol-min $\qquad k_{eq} = 2.4$

Calcule:

a) El volumen del reactor si la recirculación es de 0.6

b) Si la conversión se aumenta a 60%, ¿qué gasto volumétrico se necesita, si se supone que se mantienen las mismas condiciones de operación que en el inciso (a)?

Solución:

De acuerdo con las unidades de k_1, el orden de la reacción directa es de 2 y como la k_{eq} es adimensional, entonces el orden de la reacción inversa es 2.

Fase gas

V = variable $\qquad$ Reactivo limitante es A

$$-r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S \qquad \textbf{(1)}$$

$$C_A = \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A} \qquad \textbf{(2)}$$

$$C_B = \frac{C_{B0} - \frac{b}{a} C_{A0} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

$$\text{Si } M = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} \Rightarrow C_{B_0} = M C_{A_0}$$

$$\therefore C_B = \frac{C_{A_0}\left(M - \frac{b}{a} X_A\right)}{1 + \varepsilon_A X_A} \qquad (3)$$

$$C_R = \frac{\cancel{C_{R0}}^{\,0} - \frac{r}{a} C_{A0} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} = \frac{\frac{r}{a} C_{A0} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \qquad (4)$$

Como no se alimentan los productos $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$

$$C_S = \frac{\cancel{C_{S0}}^{\,0} - \frac{s}{a} C_{A0} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} = \frac{\frac{s}{a} C_{A0} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \qquad (5)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = keq \Rightarrow k_2 = \frac{k_1}{keq} \qquad (6)$$

Sustituyendo ecuaciones (2), (3), (4), (5) y (6) en (1)

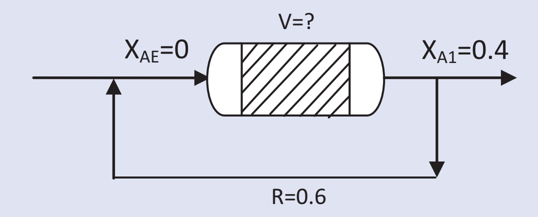
$$-r_A = \frac{k_1 C_{A_0}(1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A}\left[\frac{C_{A_0}\left(M - \frac{b}{a} X_A\right)}{1 + \varepsilon_A X_A}\right] - \frac{k_1}{keq}\left[\frac{\frac{r}{a} C_{A_0} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}\right]\left[\frac{\frac{s}{a} C_{A_0} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}\right]$$

$$-r_A = \frac{k_1 C_{A0}^{\,2}}{(1 + \varepsilon_A X_A)^2}\left[(1 - X_A)\left(M - \frac{1}{2} X_A\right) - \frac{X_A^{\,2}}{4keq}\right] \qquad (7)$$

$$C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \frac{P_{T_0} y_{A_0}}{RT} = \frac{(1atm)(0.2)}{\left(0.08205 \frac{atm - L}{mol - K}\right)(373K)} = 6.5 \times 10^{-3} \frac{mol}{L}$$

$$C_{B_0} = \frac{(1)(0.7)}{(0.08205)(373)} = 2.28 \times 10^{-2} \frac{mol}{L}$$

$$_A = \frac{\Delta}{\ } \qquad _A = \frac{2-3}{\ }(0.2) = -0.1 \qquad\qquad M = \frac{2.28\times10^{-2}}{6.5\times10^{-3}} = 3.5$$



De la ecuación de diseño:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{V}{\upsilon_0 C_{A_0}} = (1+R)\int_{\frac{R}{R+1}X_{A_1}}^{X_{A_1}} \frac{dX_A}{-r_A} \tag{8}$$

Sustituyendo la ecuación (7) en (8)

$$\frac{V}{\upsilon_0 C_{A_0}} = (1+R)\int_{\frac{R}{R+1}X_{A_1}}^{X_{A_1}} \frac{dX_A}{\frac{k_1 C_{A_0}{}^2}{(1+\varepsilon_A X_A)^2}\left[(1-X_A)\left(M-\frac{1}{2}X_A\right)-\frac{X_A{}^2}{4keq}\right]}$$

$$V = \frac{\upsilon_0(1+R)}{k_1 C_{A0}}\int_{\frac{R}{1+R}X_{A1}}^{X_{A1}} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2\,dX_A}{\left[(1-X_A)\left(M-\frac{1}{2}X_A\right)-\frac{X_A{}^2}{4keq}\right]} \tag{9}$$

Sustituyendo valores:

$$V = \frac{\left(10\frac{L}{\min}\right)(1+0.6)}{\left(6.5\times10^{-3}\frac{mol}{L}\right)\left(1.2\frac{L}{mol-\min}\right)}\int_{\frac{0.6}{0.6+1}0.4}^{0.4} \frac{(1-0.1X_A)^2\,dX_A}{\left[(1-X_A)\left(3.5-\frac{1}{2}X_A\right)-\frac{X_A{}^2}{4(2.4)}\right]}$$

a) $\boxed{V = (2051.28)(0.0931) = 201.6\,L}$

De la ecuación (9) despejar υ_0 y sustituir $X_{A_1} = 0.6$

$$\upsilon_0 = \frac{V}{\frac{(1+R)}{k_1 C_{A_0}}\int_{\frac{R}{R+1}X_{A_1}}^{X_{A_1}} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2\,dX_A}{\left[(1-X_A)\left(M-\frac{1}{2}X_A\right)-\frac{X_A{}^2}{4keq}\right]}}$$

Sustituyendo valores:

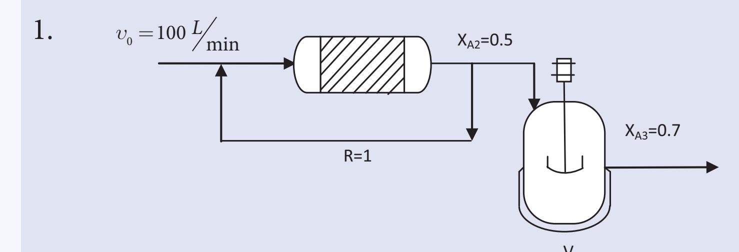
$$v_0 = \frac{201.6}{\frac{(1+0.6)}{(6.5x10^{-3})(1.2)} \int_{\frac{0.6}{1+0.6}0.6}^{0.6} \frac{(1-0.1X_A)^2 dX_A}{\left[(1-X_A)\left(3.5-\frac{1}{2}X_A\right)-\frac{X_A^{\ 2}}{4(2.4)}\right]}}$$

b) $v_0 = 5.26 \frac{L}{\min}$

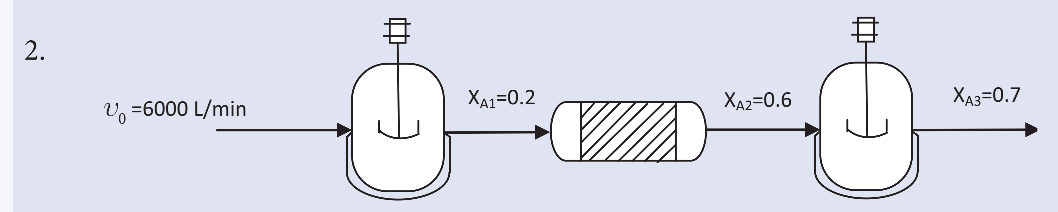
Problema 5

El doctor Enrique Antropoide decide invertir en la producción del compuesto "R", el cual se obtiene mediante la reacción en fase gas $2A + 2B \rightarrow 2R + 4S$. sSe sabe que tanto la presión parcial de A como de B son iguales a 760 mmHg y la presión parcial de inertes presentes es de 380 mmHg (todas iniciales).El doctor Antropoide sabe que un ingeniero de la ESIQIE es la persona indicada para determinar cuál de los siguientes sistemas es el reactor que conviene.

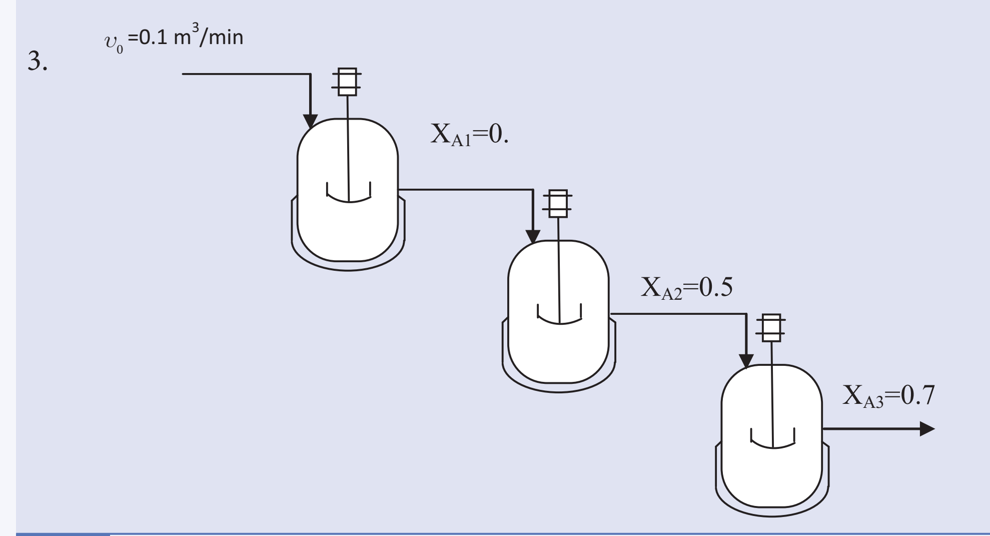
1.



2.



3.



¿Qué sistema debe proponer el ingeniero y por qué?

T = 100°C n = 2 $n_A = n_B = 1$

Solución:

Volumen variable R. L. = A $E^{-2} = 10^{-2}$

$$P_{T_0} = P_{A_0} + P_{B_0} + P_{I_0} = 760 + 760 + 380 = \underline{\underline{1900 mmHg}}$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A_0} = \frac{1}{1}(0.4) = \underline{\underline{0.4}}$$

$$C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \underline{\underline{3.26E^{-2}\frac{mol}{L}}}$$

$$C_{B_0} = \underline{\underline{3.26E^{-2}\frac{mol}{L}}}$$

$$C_{I_0} = \underline{\underline{1.63E^{-2}\frac{mol}{L}}}$$

$$-r_A = kC_A C_B$$

$$C_A = \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

$$C_B = \frac{C_{B_0} - \frac{b}{a} C_{A_0} X_A}{(1 + \varepsilon_A X_A)} = \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

$$-r_A = \frac{kC_{A_0}{}^2 (1 - X_A)^2}{(1 + \varepsilon_A X_A)^2}$$

Sistema uno:

$$\frac{V_1}{F_{A0}} = (1 + R) \int_{\frac{R}{1+R} X_{A2}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$kV_1 = \frac{v_0(1 + R)}{C_{A0}} \int_{\frac{R}{1+R} X_{A2}}^{X_{A2}} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^2 dX_A}{(1 - X_A)^2} = \frac{100(2)}{3.26x10^{-2}} \int_{0.25}^{0.5} \frac{(1 + 0.4X_A)^2 dX_A}{(1 - X_A)^2}$$

$$kV_1 = 6134.97(0.8925) = \underline{\underline{5475.74\frac{L^2}{mol - \min}}}$$

$$kV_2 = \frac{\upsilon_0 (X_{A3} - X_{A2})(1+\varepsilon_A X_{A3})^2}{C_{A0}(1-X_{A3})^2} = \frac{100(0.7-0.5)\left[1+0.4(0.7)\right]^2}{(3.26x10^{-2})(1-0.7)^2} = 11168.37\ \frac{L^2}{mol - \min}$$

$$k(V_1 + V_2) = kV_{T_I} = 16644.11 \frac{L^2}{mol - \min}$$

Sistema dos:

$$kV_1 = \frac{\upsilon_0 (X_{A_1} - X_{A_0})(1+\varepsilon_A X_{A_1})^2}{C_{A_0}(1-X_{A_1})^2} = \frac{(100)(0.2)\left[1+0.4(0.2)\right]^2}{(3.26E^{-2})(1-0.2)^2} = 1118.1 \frac{L^2}{mol - \min}$$

$$kV_2 = \frac{\upsilon_0}{C_{A0}} \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2 dX_A}{(1-X_A)^2} = 3067.5(1.7376) = 5330.31 \frac{L^2}{mol - \min}$$

$$kV_3 = \frac{\upsilon_0 (X_{A_3} - X_{A_2})(1+\varepsilon_A X_{A_3})^2}{C_{A_0}(1-X_{A_3})^2} = \frac{(100)(0.7-0.6)\left[1+0.4(0.7)\right]^2}{(3.26E^{-2})(1-0.7)^2} = 5584.18 \frac{L^2}{mol - \min}$$

$$k(V_1 + V_2 + V_3) = kV_T \Rightarrow kV_{TII} = 12032.6 \frac{L^2}{mol - \min}$$

Sistema tres:

$$kV_1 = \frac{\upsilon_0 (X_{A_1} - X_{A_0})(1+\varepsilon_A X_{A_1})^2}{C_{A_0}(1-X_{A_1})^2} = \frac{(100)(0.3-0)\left[1+0.4(0.3)\right]^2}{(3.26E^{-2})(1-0.3)^2} = 2355.82 \frac{L^2}{mol - \min}$$

$$kV_2 = \frac{\upsilon_0 (X_{A_2} - X_{A_1})(1+\varepsilon_A X_{A_2})^2}{C_{A_0}(1-X_{A_2})^2} = \frac{(100)(0.5-0.3)\left[1+0.4(0.5)\right]^2}{(3.26E^{-2})(1-0.5)^2} = 3533.74 \frac{L^2}{mol - \min}$$

$$kV_3 = \frac{(100)(0.7-0.5)\left[1+0.4(0.7)\right]^2}{(3.26E^{-2})(1-0.7)^2} = 11168.37 \frac{L^2}{mol - \min}$$

$$kV_{TIII} = 17057.93 \frac{L^2}{mol - \min}$$

De la comparación del valor resultante de los tres sistemas y en la consideración de que la *k* no cambia, el sistema que conviene es el que ocupa el menor volumen total: **sistema dos**.

Problema 6

La reacción en fase gas $2A \rightarrow 0.5B + 3S$ se puede llevar a cabo en cualquiera de los sistemas a temperatura constante de 100°C y $k = 10\ h^{-1}$. Cada reactor se construye con placas que tienen un costo de \$100.00 / m² y la reacción se inicia con las siguientes presiones parciales:

$P_{A_0} = 2atm;\ P_{inertes} = 1atm$

Encuentre el precio de cada arreglo y en función de esto proponga el más económico.

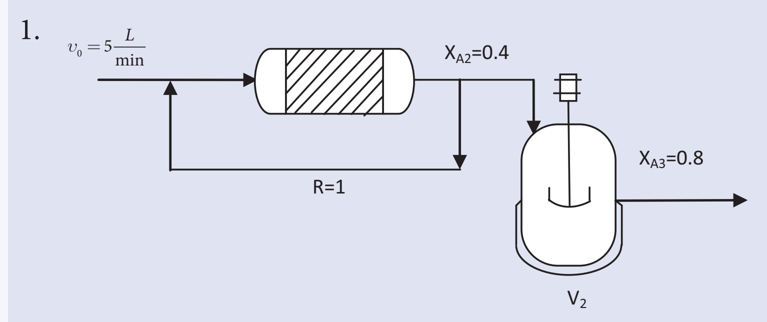
Nota: Se sabe que tanto el reactor con recirculación, el tubular y los de mezcla completa, tienen forma cilíndrica con tapas planas y sus radios son 5, 5 y 10 cm, respectivamente.

Área del círculo: πr^2

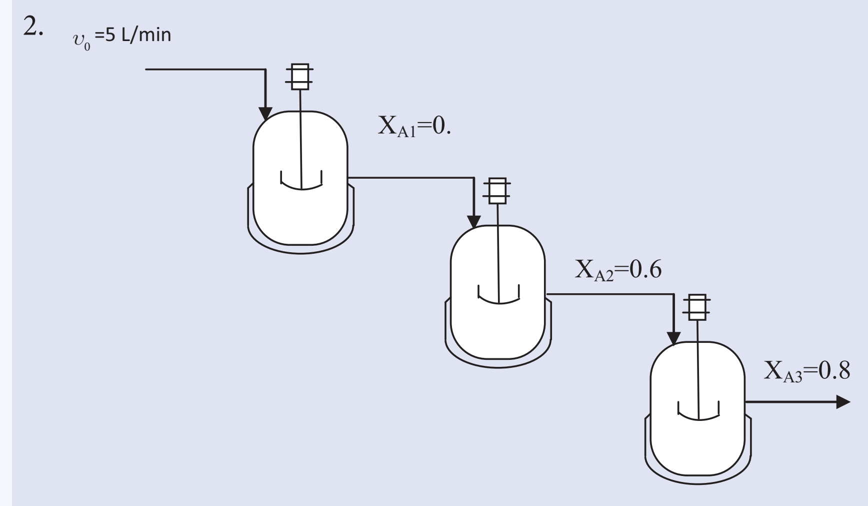
Perímetro del círculo: $2 \pi r$

Volumen del cilindro: $\pi r^2 L$

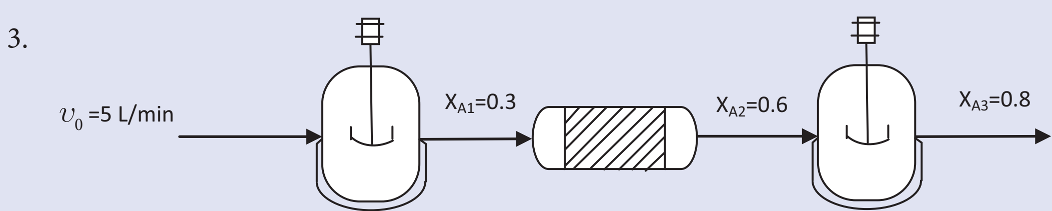
1.



2.



3.



Solución:

$$C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \frac{2}{0.08205 \times 373} = \underline{\underline{6.53E^{-2}\frac{mol}{L}}}$$

$$P_{T_0} = P_{A_0} + P_{inertes} = 2 + 1 = 3 \Rightarrow y_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{P_{T_0}} = \frac{2}{3} = \underline{\underline{0.666}}$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A_0} = \frac{3.5-2}{2}(0.666) = \underline{\underline{0.5}}$$

$$\upsilon_0 = 5\frac{L}{\min} \times \frac{60\min}{1h} = \underline{\underline{300\frac{L}{h}}}$$

$$-r_A = 10C_A = \frac{10C_{A_0}(1-X_A)}{1+\varepsilon_A X_A}$$

Arreglo uno:

$$\frac{V_1}{F_{A_0}} = (1+R)\int_{X_{A_1}}^{X_{A_2}} \frac{dX_A}{-r_A} = (1+R)\int_{\frac{R}{1+R}X_{A_2}}^{X_{A_2}} \frac{dX_A}{\dfrac{10C_{A_0}(1-X_A)}{1+\varepsilon_A X_A}}$$

$$V_1 = \frac{\upsilon_0(1+R)}{10}\int_{\frac{R}{1+R}X_{A2}}^{X_{A2}} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)\ dX_A}{(1-X_A)} = \frac{300(2)}{10}\int_{0.2}^{0.4}\frac{(1+0.5X_A)\ dX_A}{(1-X_A)}$$

$$V_1 = 60 \times 0.3315 = \underline{\underline{19.89L = 0.0199m^3}}$$

$$V_2 = \frac{\upsilon_0(X_{A3}-X_{A2})(1+\varepsilon_A X_{A3})}{10(1-X_{A3})} = \frac{(300)(0.4)(1+0.5(0.8))}{10(0.2)} = \underline{\underline{84L = 0.084m^3}}$$

Arreglo dos:

$$V_1 = \frac{\upsilon_0(X_{A1}-X_{A2})(1+\varepsilon_A X_{A1})}{10(1-X_{A1})} = \frac{(300)(0.4)(1+0.5(0.4))}{10(0.6)} = \underline{\underline{24L = 0.024m^3}}$$

$$V_2 = \frac{(X_{A_2}-X_{A_1})\upsilon_0(1+\varepsilon_A X_{A_2})}{10(1-X_{A_2})} = \frac{(300)(0.2)\left[1+0.5(0.6)\right]}{10(0.4)} = \underline{\underline{19.5L = 0.0195m^3}}$$

$$V_3 = \frac{(X_{A_3}-X_{A_2})\upsilon_0(1+\varepsilon_A X_{A_3})}{10(1-X_{A_3})} = \frac{(300)(0.2)\left[1+0.5(0.8)\right]}{10(0.2)} = \underline{\underline{42L = 0.042m^3}}$$

Arreglo tres:

$$V_1 = \frac{\upsilon_0(X_{A_1} - X_{A_0})(1+\varepsilon_A X_{A_1})}{10(1-X_{A_1})} = \frac{(300)(0.3)[1+0.5(0.3)]}{10(0.7)} = \underline{\underline{14.8L = 0.0148m^3}}$$

$$V_2 = \frac{\upsilon_0}{10}\int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)\ dX_A}{(1-X_A)} = \frac{300}{10}\int_{0.3}^{0.6} \frac{(1+0.5X_A)\ dX_A}{(1-X_A)} = 30(0.6894) = \underline{\underline{20.68L = 0.0206L}}$$

$$V_3 = \frac{\upsilon_0(X_{A_3} - X_{A_2})(1+\varepsilon_A X_{A_3})}{10(1-X_{A_3})} = \frac{(300)(0.2)[1+0.5(0.8)]}{10(0.2)} = \underline{\underline{42L = 0.042m^3}}$$

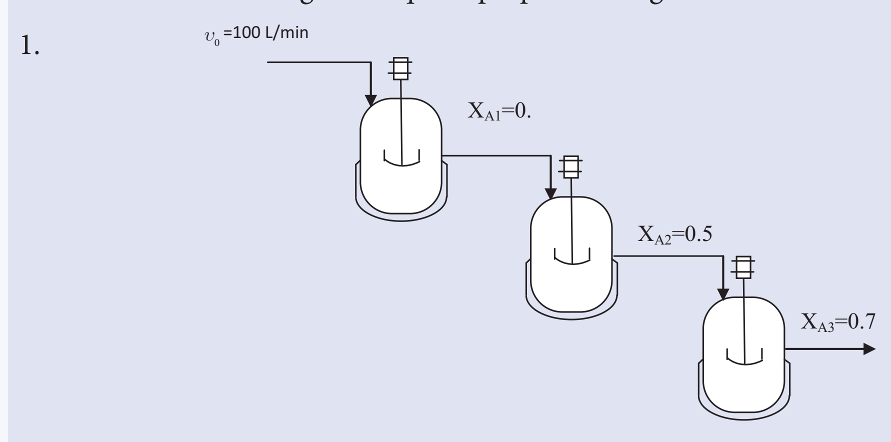
Arreglo	*Reactor*	*V (m^3)*	*L (m)*	*Atapa (m^2)*	*Atotal (m^2)*	*Precio*	*Precio total*
1	1	0.0199	2.533	0.007854	0.8114	81.14	$255.34
	2	0.084	2.673	0.031416	1.742	174.2	
2	1	0.024	0.764	0.031416	0.542	54.2	**$189.60**
	2	0.0195	0.62	0.031416	0.452	45.2	
	3	0.042	1.337	0.031416	0.902	90.2	
3	1	0.0148	0.471	0.031416	0.358	35.8	$209.90
	2	0.0206	2.622	0.007854	0.839	83.9	
	3	0.042	1.337	0.031416	0.902	90.2	

Problema 7

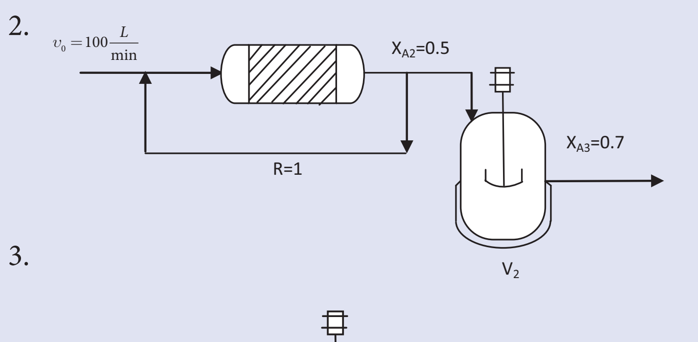
Un industrial sumamente patriota decide invertir en nuestro país para producir el compuesto "R", mediante la siguiente reacción en fase gas a temperatura de 100°C y presión de 2.5 atm: $A + B \rightarrow R + 2S$.

Este industrial cuenta con 20 m^2 de placas de acero, y para el diseño del sistema de reacción se auxilia de un ingeniero que le propone los siguientes tres sistemas:

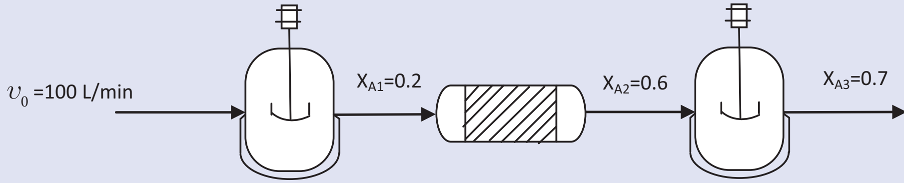
1.



2.



3.



El industrial pagará al ingeniero $25,000.00 por el trabajo, pero le descontará $2,000.00 por m^2 de material que desperdicie en la construcción del sistema. ¿Qué sistema deberá proponer el ingeniero para obtener el mayor pago y cual será éste?

Nota: Considerar que el reactor tubular con recirculación, el tubular sin recirculación y los de mezcla completa tienen forma cilíndrica con tapas planas de 0.3 m, 0.3 m y 1 m de radio respectivamente.

Área del cilindro: πr^2

Perímetro del círculo: $2 \pi r$

Volumen del cilindro: $\pi r^2 h$

Se alimenta: 40% mol de A, 40% mol de B, y 20% mol de inerte

Constante de velocidad de reacción: 5 $(mol/L)^{-1}$ min^{-1}

Solución:

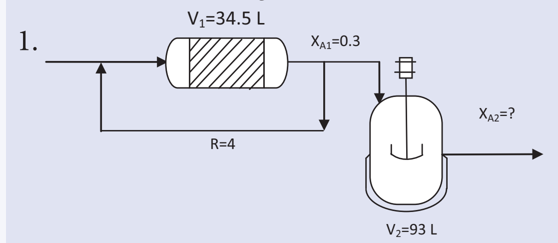
Arreglo	*Reactor*	*V(m3)*	*L(m)*	*Atapa (m^2)*	*Atotal*	*suma Atotal*
	1	0.222	0.07	3.1416	6.723	
1	2	1.062	3.76	0.2827	7.653	22.883
	3	1.113	0.354	3.1416	8.507	
	1	0.469	0.15	3.1416	7.226	
2	2	0.704	0.224	3.1416	7.69	25.647
	3	2.226	0.708	3.1416	10.731	
3	1	1.091	3.86	0.2827	7.841	**18.572**
	2	2.226	0.708	3.1416	10.731	

Arreglo tres: 20 – **18.572** = 1.428 m^2 x 2000 $/$m^2$ = $ 2,856.00
25000 – 2856 = **$ 22,144.00**

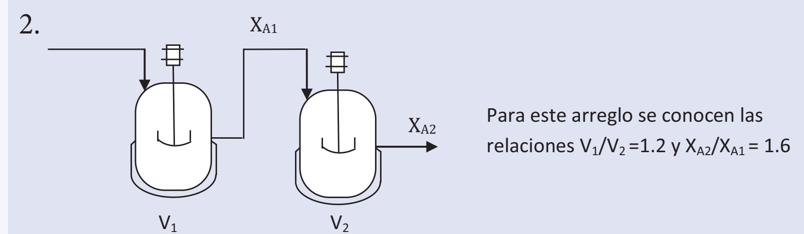
Problema 8

La reacción en fase gas $A \rightarrow R + S$ se puede realizar en los siguientes tres arreglos:

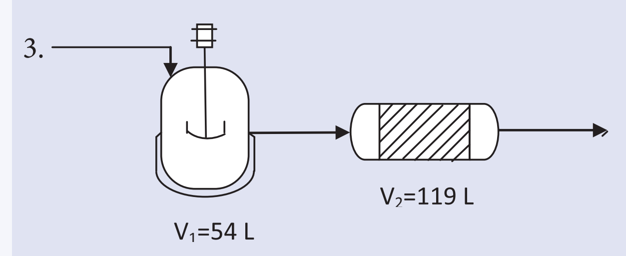
1.



2.



3.



Si usted tuviera que decidir, ¿cuál sería el arreglo más conveniente y por qué?

La reacción se inicia con las siguientes presiones parciales:

P_{A_0} = 342 mmHg, $P_{INERTES}$= 798 mmHg y temperatura de 200°C.

Se sabe que el gasto volumétrico alimentado a cada arreglo es de 100 L / min y que el orden de la reacción es de 0.7

Solución:

$$\left.\begin{array}{l} P_{A_0} = 342 mmHg \\ P_{I_0} = 798 mmHg \end{array}\right\} 1140 mmHg$$

$$T = 200°C = 473K$$

$$n = 0.7 \qquad R = 4$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A_0} = \frac{2-1}{1}(0.3) = 0.3$$

$$P_{A_0} = P_{T_0} y_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{P_{T_0}} = \frac{342}{1140} = 0.3$$

$$k = \frac{(1+R)\upsilon_0 C_{A_0}^{0.3}}{V_1} = \int_{0.24}^{0.3} \frac{(1+0.3X_A)^{0.7}\,dX_A}{(1-X_A)^{0.7}}$$

$$k = \frac{(5)(100)(1.16\times10^{-2})^{0.3}}{34.5} = \int_{0.24}^{0.3} \frac{(1+0.3X_A)^{0.7}\,dX_A}{(1-X_A)^{0.7}}$$

$$C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \frac{342/760}{(0.08205)(473)} = 1.16\times10^{-2}\,\frac{mol}{L}$$

$$k\,[=]\frac{L/\min\;\frac{mol^{0.3}}{L^{0.3}}}{L} = \left(\frac{mol}{L}\right)^{0.3}\min^{-1}$$

$$k = (3.805)(0.079)$$
$$k = 0.3$$

a) $$\frac{V_2 k}{\upsilon_0 C_A^{0.3}} = \frac{(1+0.3X_{A_2})^{0.7}(X_{A_2}-X_{A_1})}{(1-X_{A_2})^{0.7}}$$

$$1.0623 = \frac{(1+0.3X_{A_2})^{0.7}(X_{A_2}-0.3)}{(1-X_{A_2})^{0.7}}$$

$$\boxed{X_{A_2} = 0.7}$$

b) $$\frac{V_2}{\upsilon_0 C_{A0}^{0.3}} = \frac{(X_{A2}-X_{A1})(1+\varepsilon_A X_{A2})^{0.7}}{k(1-X_{A2})^{0.7}}$$

$$\frac{V_1}{\upsilon_0 C_{A_0}^{0.3}} = \frac{X_{A_1}(1+\varepsilon_A X_{A_1})^{0.7}}{k(1-X_{A_1})^{0.7}}$$

Dividiendo V_2 entre V_1 y sustituyendo $X_{A2} = 1.6\,X_{A1}$:

$$1.2 = \frac{(1.6X_{A1}-X_{A1})(1+0.3(1.6X_{A1}))^{0.7}(1-X_{A1})^{0.7}}{(1-1.6X_{A1})^{0.7}X_{A1}(1+0.3X_{A1})^{0.7}}$$

$$X_{A_1} = 0.4997 \approx 0.5$$

$$\boxed{X_{A_2} = 1.6(0.5) = 0.8}$$

c) $$\frac{V_1 k}{\upsilon_0 C_{A_0}^{\;0.3}} = \frac{X_{A_1}(1+0.3X_{A_1})^{0.7}}{(1-X_{A_1})^{0.7}}$$

$$0.6168 = \frac{X_{A_1}(1+0.3X_{A_1})^{0.7}}{(1-X_{A_1})^{0.7}}$$

$$X_{A_1} = 0.4$$

$$1.36 = \int_{0.4}^{X_{A_2}} \frac{(1+0.3X_{A_2})^{0.7}\,dX_A}{(1-X_{A_2})^{0.7}}$$

$$\boxed{X_{A_2} = 0.9}$$

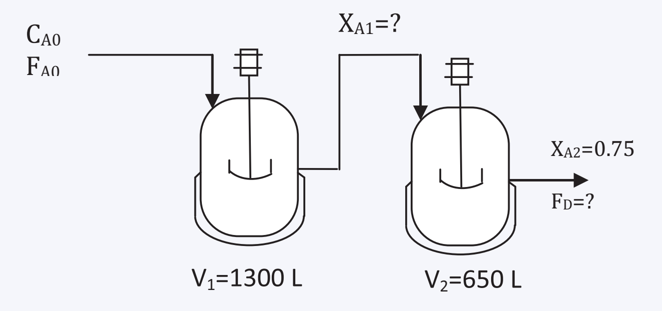
La opción conveniente es la *c* ya que es la que tiene mayor conversión.

Problemas propuestos

Problema 1

En fase líquida, y a la temperatura constante de 75ºC, se obtiene el producto D, a través de la reacción bimolecular irreversible $A + B \rightarrow C + D$ cuya ecuación cinética de reacción corresponde en forma elemental con esta estequiometría. *B* se alimenta con una relación de dos veces respecto del reactante *A*.

El equipo disponible es un arreglo en serie de dos reactores CSTR continuos con agitación constante, que convierte hasta el 75% del reactivo limitante según el esquema adjunto:



$$C_{A_0} = 0.17\, {}^{mol}\!/_{L} \qquad k = 0.185\left({}^{mol}\!/_{L}\right)^{-1} \min^{-1}$$

De la información anterior, calcule:

a) ¿Cuál es el grado de conversión a la salida del primer reactor?

b) ¿Cuál es la capacidad de procesamiento del reactante?

- ¿Cuál es la capacidad de producción de D en mol/h?

c) ¿Cuál es la capacidad de procesamiento del reactante?

- ¿Cuál es la capacidad de producción de D en mol/h?

a) $\boxed{X_{A1} = 0.59}$ **b)** $\boxed{F_{A0} = 408 \frac{mol}{h}}$ **c)** $\boxed{F_D = 306 \frac{mol}{h}}$

Problema 2

En un sistema que consta de un reactor tubular continuo con recirculación se efectúa una reacción autocatalítica en fase líquida hasta alcanzar un 70% de conversión del reactivo, cuya concentración inicial es de 2.2 mol/L y lleva trazas del producto *C*. Encuentre el valor de:

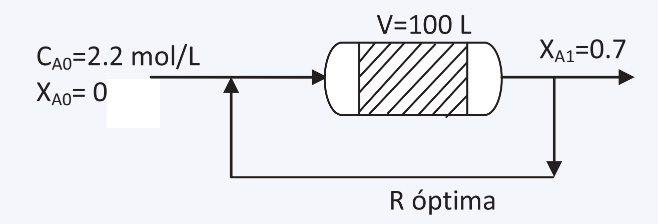
a) La recirculación óptima

b) La capacidad de producción de C en mol / h

c) ¿Cuáles serían las nuevas respuestas para **a)** y **b)** si la conversión final se incrementa a 80% del reactivo alimentado?

$$A + C \rightarrow C + C$$

Considere los datos de la figura:



$$-r_A = kC_AC_C$$

$$k = 0.272\left(\frac{mol}{L}\right)^{-1}\min^{-1}$$

a) $\boxed{R = 1.3132}$ **b)** $\boxed{F_C = 31.8\frac{mol}{\min}}$ **c)** $\boxed{R = 0.7395 \quad F_C = 29.54\frac{mol}{\min}}$

Problema 3

La reacción en solución $2A \rightarrow R$ scon una constante de velocidad de $2.5E^{-4}$ mol/L-s, se lleva a cabo en un reactor tubular con recirculación, cuyo flujo de salida del sistema es 1/3 del que se retorna al reactor, en el que se logra una conversión del 80% cuando se alimenta 5 L/s de una solución $3x10^{-2}$ mol/L de A.

a) ¿Cuál es su volumen?

b) ¿Cuál es el volumen si la recirculación tuviera un valor infinito?

c) Si el reactor con recirculación se sustituye por un arreglo de un PFR y un CSTR de igual volumen, ¿cuál sería el mejor orden para colocarlos con la misma alimentación y conversión final?

d) Si el reactor con recirculación se sustituyera por un arreglo de 30 reactores de mezcla completa idénticos conectados en serie, calcule las conversiones de entrada y salida del reactor 21.

a) $\boxed{V_{TOTAL} = 480\ L}$ **b)** $\boxed{V = 480\ L}$

c) No importa el orden, el volumen es el mismo $\boxed{V_T = 480\ L}$

d) $\boxed{\begin{array}{l} X_{A20} = 0.533 \\ X_{A21} = 0.56 \end{array}}$

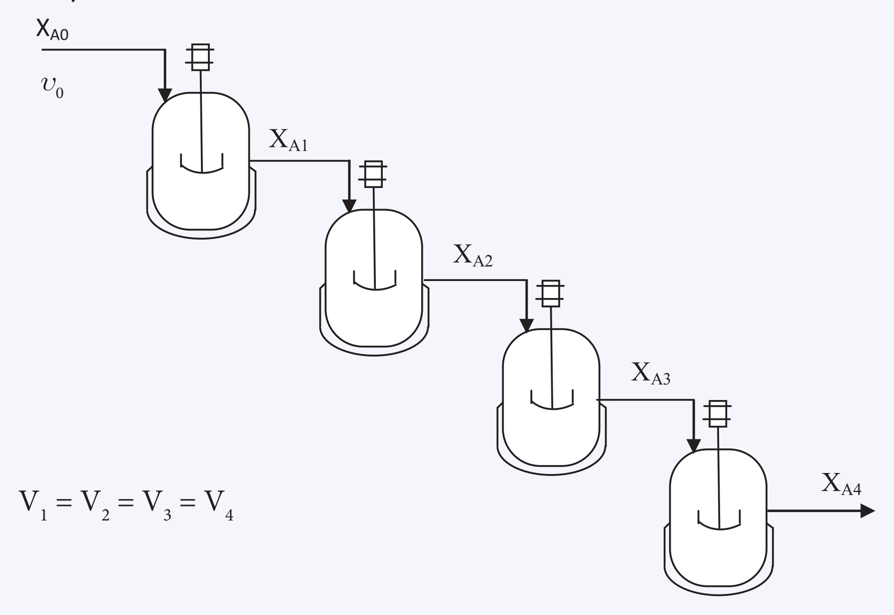
Problema 4

En la empresa Síntesis Química, S. A. se desarrolla la reacción irreversible en fase líquida $A \rightarrow 2R$ en cuatro reactores de mezcla completa (CSTR), que fueron conectados en serie y de forma cilíndrica. La reacción es de primer orden y la conversión a la salida del último reactor es de 74%. Los cuatro reactores tienen la misma capacidad.

Cierto día, al llegar el ingeniero de proceso, personal de mantenimiento le notifica que los agitadores del segundo y del tercer reactor se detuvieron debido a un corto circuito, y el personal de laboratorio le informa que la conversión a la salida del cuarto reactor se incrementó. Después de pensar, el ingeniero decide mantener los motores de los agitadores sin reparar, la misma conversión de 74% a la salida del último reactor, la misma temperatura y la concentración de la alimentación del primer reactor.

a) ¿Qué conversión reportó el laboratorio a la salida del cuarto reactor después de pararse los agitadores?

b) Para conservar el 74% de conversión, ¿qué variable cambió el ingeniero y en qué porcentaje lo hizo?



a)	$X_{A_4} = 0.7714$	**b)**	Cambiaría υ_0 10% más

Problema 5

La Universidad de "Sprinfield " realizó su concurso anual de Ingeniería de Reactores, en el que el Dr. Enrique Antropoide decidió participar.

El concurso consistió en resolver el siguiente problema:

Se tienen dos corrientes que contienen un compuesto A, que se descompone para producir R ($A \rightarrow R$); con una cinética de primer orden en fase líquida, las características de las corrientes son:

Corriente 1 $\quad C_{A_0} = 1 \, {mol}/{L} \quad F_{A_0} = 1 \, {mol}/{\text{min}}$

Corriente 2 $\quad C_{A_0} = 2 \, {mol}/{L} \quad F_{A_0} = 2 \, {mol}/{\text{min}}$

Éstas deberán tratarse con objeto de que la concentración final sea C_A = 0.25 mol/L. Para tal efecto se cuenta con tres sistemas:

a) Un reactor PFR

b) Dos reactores PFR conectados en serie

c) Dos reactores PFR conectados en paralelo

Se requiere saber qué sistema necesita el mínimo volumen total.

El doctor encuentra que los tres sistemas son iguales. ¿Le fue otorgado el primer lugar? Fundamente su respuesta.

Nota: Sólo en el primer sistema las dos corrientes se alimentan juntas, y para el segundo sistema la corriente dos se alimenta al primer reactor.

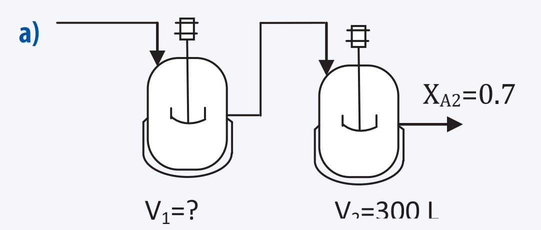
a) $kV_T = 3.58 \frac{L}{\text{min}}$ **b)** $kV_T = 3.465 \frac{L}{\text{min}}$ **c)** $kV_T = 3.465 \frac{L}{\text{min}}$

No se otorga el primer lugar ya que el primer sistema es distinto.

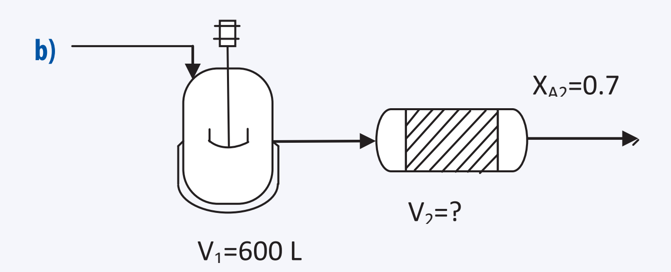
Problema 6

La reacción en fase gaseosa $2A \rightarrow R$ cuya constante de velocidad tiene un valor de 0.4 min^{-1} a 100°C, se piensa efectuar a la misma temperatura, en los arreglos de reactores siguientes:

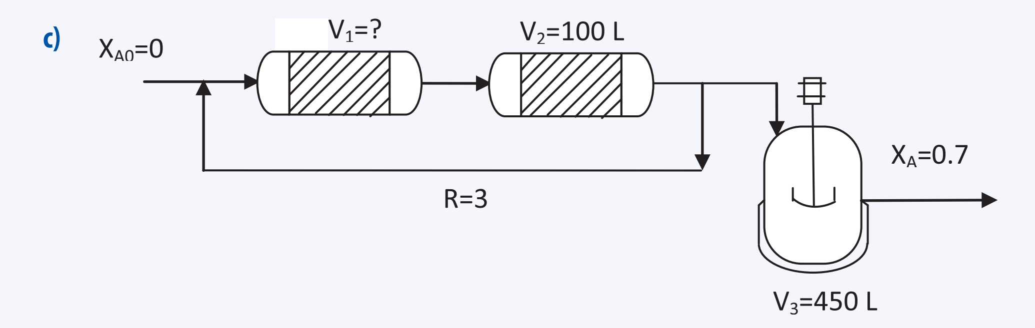
a)



b)



c)



Calcule los volúmenes de los reactores indicados en los esquemas, considerando el comportamiento ideal para un gasto volumétrico de entrada a los sistemas de 150 L/min, y una conversión de 70% si una mezcla gaseosa alimentada contiene 40% mol de A y 60% mol de un gas inerte.

a) $\boxed{V_1 = 248.74\ L}$

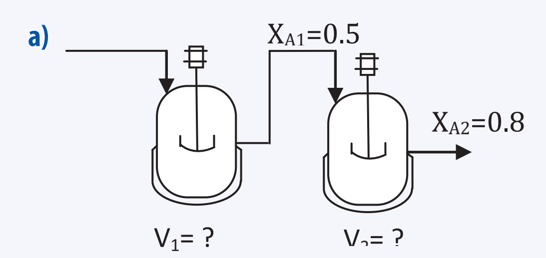
b) $\boxed{V_2 = 52.225\ L}$

c) $\boxed{V_1 = 33.17\ L}$

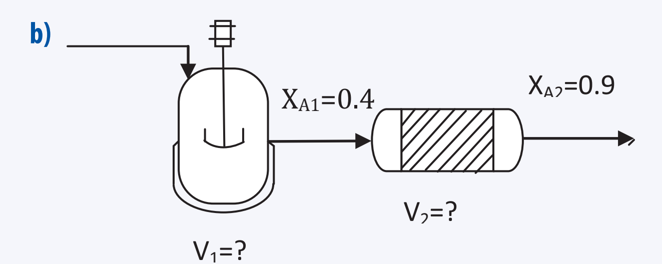
Problema 7

Calcule los volúmenes de los reactores de los siguientes arreglos:

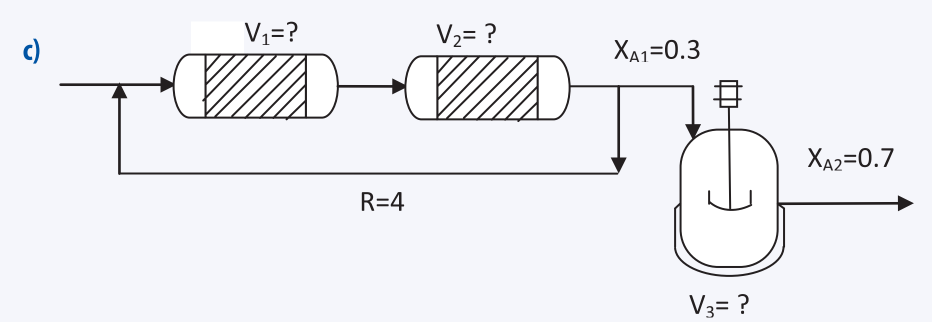
a)



b)



c)



Si se lleva a cabo la reacción irreversible en fase gaseosa $A \rightarrow R + S$ con una alimentación de 100 L/min que contiene 30% mol de "A" y 70 % mol de un gas inerte a 200°C, 1.5 atmósferas de presión y:

$$k = 0.3\left(\frac{mol}{L}\right)^{0.3} \min^{-1}$$

Considere que los reactores son ideales cuando trabajan isotérmicamente y que los gases tienen un comportamiento ideal.

a) $V_1 = 78.4143\ L$, $V_2 = 94.1914\ L$

b) $V_1 = 54.2029\ L$, $V_2 = 118.9256\ L$

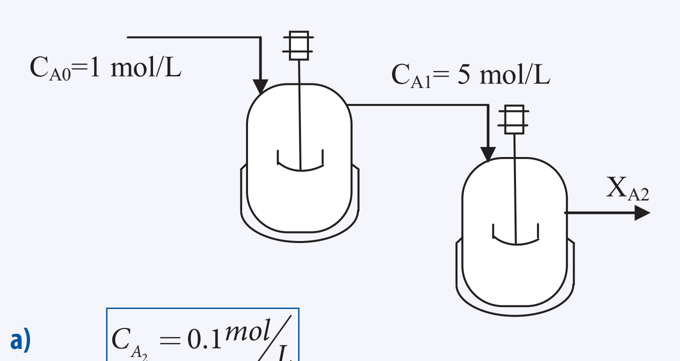
c) V_1 y V_2 puede ser un número infinito de combinaciones
$V_3 = 92.95\ L$
$V_T = 34.56\ L$

Problema 8

Una corriente líquida con un reactante "A" y una concentración de 1mol/L pasa a través de dos reactores de mezcla completa (CSTR) en serie; la concentración de *A* a la salida del primer reactor es de 0.5 mol/L

a) Calcule la concentración de salida del segundo reactor cuando la reacción es de primer orden y la relación de volúmenes es $V_2/V_1 = 4$.

b) Si se cambia el primer reactor CSTR por uno tubular con recirculación de 200 L y se alimentan 10 mol/min de *A* al sistema, ¿cuál será el valor de la recirculación (R) para el reactor tubular y así obtener las mismas conversiones que en el inciso a)? Supóngase un volumen de 1000 L para el segundo reactor (CSTR) y $C_{AO} = 1$ mol/L.



a) $\boxed{C_{A_2} = 0.1\, {}^{mol}\!/_{L}}$

b) $\boxed{R = 0.8579}$

Problema 9

Se diseñó un reactor de flujo tapón isotérmico, que funcione a presión constante, con el fin de obtener una conversión de A a B de 63.2% para la descomposición de primer orden en fase gas $A \rightarrow B$ con una alimentación de *A* puro de 5 pie^3/h a la temperatura operativa escogida.

La constante de velocidad de primer orden es k=5.0 h-1, sin embargo, una vez que el reactor está instalado y operando, la conversión es 92.7% de la conversión deseada. Se cree que la discrepancia se debe a una perturbación del flujo en el reactor que produce una zona de retromezclado intenso. Si se supone que esta zona se comporta como un reactor de tanque agitado con mezclado perfecto, que está colocado en serie entre dos reactores de flujo tapón iguales, ¿qué fracción del volumen total del reactor ocupa esta zona?

$\boxed{V_2 = 57.4\%}$

Problema 10

El compuesto A sufre una reacción de isomerización reversible $A \rightleftharpoons B$ sobre un catalizador metálico soportado. En las condiciones pertinentes, *A* y *B* son líquidos miscibles con una densidad casi idéntica; la constante de equilibrio para la reacción es de 5.8. En un reactor de flujo isotérmico de lecho fijo en el que el retromezclado es insignificante (flujo tapón), una alimentación de A puro alcanza una conversión neta *A* a *B* de 55%. La reacción es elemental.

a) Si se coloca un segundo reactor tubular idéntico, con la misma temperatura, a la salida del primero, ¿qué conversión global de *A* se obtendrá?

b) Si el sistema anterior se sustituye por un reactor tubular con recirculación, con las mismas condiciones de alimentación y con la misma conversión global, ¿cuál será el % de diferencia en el volumen de este reactor, comparado con la suma de los volúmenes del sistema anterior?

Nota: R = 1

a) $\boxed{X_{A_2} = 0.745 \text{ ó } X_{A_2} = 0.96}$

b) Con $\boxed{X_{A_2} = 0.745}$ hay una diferencia 44.23% mayor

Problema 11

Cuando el Instituto para el Avance de las Ciencias y las Artes explotó, se contrató a Enrique Antropoide para determinar las causas de tan terrible suceso que cobró la vida de un importante número de investigadores. De los escombros fue rescatada la bitácora, donde se registró que en ese fatídico día se investigaba en dos sistemas de producción la sustancia R como a continuación se describe:

Sistema I

Dos reactores CSTR conectados en serie y cuyos volúmenes eran 78.41 L y 94.2 L, respectivamente.

Sistema II

Un reactor de recirculación con un volumen de 18.6L y una R=2, a la salida del cual estaba acoplado un reactor CSTR de 46.6 L volumen.

En ambos sistemas se tenía una conversión de salida de 0.8 y se operaban a la presión de 1.5 atm constante. El flujo volumétrico usado era 100L/min. Los sistemas son isotérmicos.

La reacción que se investigaba es $A \rightarrow R + S$ en fase gaseosa.

La relación molar de alimentación de A e inertes era 30: 70

También estaban incluidos los siguientes datos técnicos:

(ln k)-9.436 = -10000/RT

Donde k [=] $(mol/L)^{0.3}(min)^{-1}$; T [=] K

El límite explosivo para ambos sistemas se evalúa con:

Z=25 + 0.3 T, donde Z no puede exceder a 180.

T [=] K

Según la conclusión a la que llegó Enrique, ¿qué sistema explotó?

Explotó el sistema II

Problema 12

Maleantes y Compañía, una pequeña empresa de inversión y desarrollo, ha ideado un proceso en escala de laboratorio para la reacción en fase gas $A \rightarrow R + S$, que inicia con las siguientes presiones parciales:

$$P_{A_0} = 342\text{mmHg},\ P_{INERTES} = 798\text{mmHg} \ \text{ y } \ T = 200°C$$

Se sabe que el gasto volumétrico alimentado a cada arreglo es de 100 L/min y que el orden de la reacción es de 0.7. Los ingenieros de Maleantes propusieron un sistema de reacción con un reactor tubular de recirculación (R=4), seguido de un reactor de mezcla completa (conectándose en serie); la relación de los volúmenes es:

$$V_{CSTR} / V_{PFR\ recirculación} = 2.695$$

Maleantes vende este proceso a Químicos Despiadados S.A. (QDSA), que al intentar fabricar el sistema de reacción se da cuenta que en las especificaciones de Maleantes sólo está determinado que la conversión global es de 70%; el problema es que Maleantes no les especificó cuál era el volumen de los reactores.

Por lo anterior, QDSA se puso en contacto con el sargento Enrique Antropoide de Scotland Yard, para que investigue. Después de las indagaciones, Antropoide pudo saber que el volumen total de los reactores era de 100 L. ¿Es correcto?

$$k = 0.3\left(\frac{mol}{L}\right)^{3} \min^{-1}$$

$127 < 100$ por lo tanto está equivocado

Problema 13

La reacción en fase líquida $RRL + NAFC \rightarrow NAFR$ se lleva a cabo en un reactor CSTR que tiene cuatro agitadores. Los patrones de mezclado en el CSTR son tales que se modela como 4 CSTR del mismo tamaño conectados en serie. Las especies RRL y $NAFC$ se alimentan al CSTR, que inicialmente sólo contiene material inerte. El flujo volumétrico alimentado al sistema es de 20 L/min y la conversión alcanzada es de 0.6122.

Calcule el volumen del reactor.

Datos:

$$C_{RRL_0} = C_{NAFC_0} = 2.0 \frac{mol}{L}$$

$$k = 0.025 \, {}^{L}\!/_{mol} - \text{min}$$

$$\boxed{V_T = 800\ L}$$

Problema 14

Se desea producir R de acuerdo con la siguiente reacción en fase líquida $A \rightarrow R + S$ y se sabe que la constante de velocidad está dada por:

$$k = 2.5 \times 10^6 \, EXP\left(\frac{-13000}{RT}\right)$$

Donde k está en min^{-1} y T en K. (R= 1.987 cal/mol-K)

La reacción se llevará a cabo en una serie de CSTR del mismo tamaño (V_M= 500 L), y se requiere lograr el 80% de conversión para producir 109.5 Kmol/día del producto "R" alimentando "A" con una concentración inicial de 2 mol/L.

Por razones operativas, cada uno de los reactores debe trabajar a diferente temperatura manteniéndose siempre una diferencia de 10°C en cada reactor y nunca se deben sobrepasar los 110°C.

a) ¿Cuál será el número de reactores y la temperatura del primer reactor, si en el último reactor se tienen 110°C? Reporte las conversiones a la salida de cada reactor?

b) ¿Cuál será el número de reactores y la temperatura del último reactor, si en el primer reactor se tienen 110°C? Reporte las conversiones a la salida de cada reactor.

a)

N = 4 reactores
T = 90°C
$X_{A_0} = 0.0$
$X_{A_1} = 0.07$
$X_{A_2} = 0.3318$
$X_{A_3} = 0.5914$
$X_{A_4} = 0.8$

b)

N = 4 reactores
T = 80°C
$X_{A_1} = 0.5$
$X_{A_2} = 0.6942$
$X_{A_3} = 0.78$
$X_{A_4} = 0.8218$

Problema 15

La reacción de segundo orden $A + B \rightarrow R$ en fase líquida se lleva a cabo en una batería de seis reactores CSTR conectados en serie del mismo volumen.

Los datos de operación son los siguientes:

$$k = 0.05 \, {}^{L}\!/_{mol - \min}$$

$$v_0 = 50 \, {}^{L}\!/_{\min}$$

$$C_{A_0} = C_{B_0} = 2\frac{mol}{L}$$

La concentración de A al final de la última etapa es de 0.2 mol/L. Bruscamente se cambia la concentración de B de tal manera que la siguiente ecuación mantiene el mismo gasto volumétrico y la misma temperatura:

$$C_{A_0} / C_{B_0} = 2$$

a) ¿Cuáles son las conversiones a la salida de las diferentes etapas antes del cambio de la concentración de B?

b) ¿Cuáles serán las nuevas conversiones después del cambio en la concentración de B?

a)

Volumen de cada reactor = 1084.17 L

$$X_{A_1} = 0.5134$$
$$X_{A_2} = 0.7037$$
$$X_{A_3} = 0.7949$$
$$X_{A_4} = 0.8462$$
$$X_{A_5} = 0.8783$$
$$X_{A_6} = 0.9$$

b)

$$X_{A_1} = 0.7331$$
$$X_{A_2} = 0.9201$$
$$X_{A_3} = 0.9752$$
$$X_{A_4} = 0.9922$$
$$X_{A_5} = 0.9976$$
$$X_{A_6} = 0.9992$$

7 Reactores ideales no isotérmicos

Para el análisis en reactores que operan en forma NO isotérmica, además del balance de materia, se establece un balance de energía que en general es:

$$\begin{Bmatrix}\text{Acumulación de} \\ \text{energía dentro} \\ \text{del sistema}\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}\text{Energía en las} \\ \text{corrientes de} \\ \text{entrada del sistema}\end{Bmatrix}-\begin{Bmatrix}\text{Energía en las} \\ \text{corrientes que} \\ \text{salen del sistema}\end{Bmatrix}+\begin{Bmatrix}\text{Energía transferida} \\ \text{de los alrededores} \\ \text{del sistema}\end{Bmatrix} \quad \textbf{(1)}$$

Este balance puede escribirse matemáticamente de la siguiente manera:

$$\frac{dE_S}{dt}=\sum_{i=1}^{m}F_i\overline{H}_i\bigg|_{ENTRADA}-\sum_{i=1}^{m}F_i\overline{H}_i\bigg|_{SALIDA}+\dot{Q} \quad \textbf{(2)}$$

$\dot{Q}$ = Calor transferido por unidad de tiempo, donde "*i*" son los componentes del sistema reaccionante (reactivos, productos, inertes) y "*m*" es el número total de ellos.

En los reactores la energía puede considerarse igual a la entalpía, y con esto la ecuación 2 puede escribirse así:

$$\frac{d\left[\sum_{i=1}^{m}\overline{H}_iN_i\right]}{dt}=\sum_{i=1}^{m}F_i\overline{H}_i\bigg|_{ENTRADA}-\sum_{i=1}^{m}F_i\overline{H}_i\bigg|_{SALIDA}+\dot{Q} \quad \textbf{(3)}$$

Si aplicamos la ecuación (3) a la reacción:

$$aA+bB\rightarrow rR+sS$$

Tenemos:

$$\sum_{i=1}^{m}Fi\overline{Hi}\bigg|_{ENTRADA}=F_{A0}\overline{H}_{A0}+F_{B0}\overline{H}_{B0}+F_{R0}\overline{H}_{R0}+F_{S0}\overline{H}_{S0} \quad \textbf{(4)}$$

$$\sum_{i=1}^{m}F_i\overline{H}_i\bigg|_{SALIDA}=F_A\overline{H}_A+F_B\overline{H}_B+F_R\overline{H}_R+F_S\overline{H}_S \quad \textbf{(5)}$$

Si el reactivo limitante es el compuesto "*A*":

$$F_i=F_{i_0}+\frac{v_i}{a}F_{A_0}X_{A_0} \quad \textbf{(6)}$$

v_i es el coeficiente estequiométrico de "i", el cual es positivo para productos y negativo para reactivos.

Al sustituir (6) en (5) tenemos:

$$\sum_{i=1}^{m} F_i \overline{H}_i = \left[F_{A0} - \frac{a}{a} F_{A0} X_A\right] \overline{H}_A + \left[F_{B0} - \frac{b}{a} F_{A0} X_A\right] \overline{H}_B + \left[F_{R0} + \frac{r}{a} F_{A0} X_A\right] \overline{H}_R + \left[F_{S0} + \frac{s}{a} F_{A0} X_A\right] \overline{H}_S \quad \textbf{(7)}$$

y al hacer la sustitución de (7) y (4) en (3), y factorizando, tenemos:

$$\frac{d\left[\sum_{i=1}^{m} \overline{H}_i N_i\right]}{dt} = \sum_{i=1}^{m} F_{i_0} (\overline{H}_{i_0} - \overline{H}_i) - \frac{F_{A_0} X_A}{a} (r\overline{H}_R + s\overline{H}_S - a\overline{H}_A - b\overline{H}_B) + \dot{Q} \quad \textbf{(8)}$$

Pero el calor de reacción a la temperatura T se conoce como:

$$\Delta H_R(T) = r\overline{H}_R + s\overline{H}_S - a\overline{H}_A - b\overline{H}_B \quad \textbf{(9)}$$

Sustitución de (9) en (8) tenemos:

$$\frac{d\left[\sum_{i=1}^{m} \overline{H}_i N_i\right]}{dt} = \sum_{i=1}^{m} F_{i_0} (\overline{H}_{i_0} - \overline{H}_i) - \frac{F_{A_0} X_A}{a} \Delta H_R(T) + \dot{Q} \quad \textbf{(10)}$$

Por otro lado, de la definición de Cp:

$$C_{P_i} = \left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_P \quad \textbf{(11)}$$

Separación de variables e integración de T_0 (Temperatura de alimentación) a T (Temperatura de salida o de operación).

$$\overline{H}_i - \overline{H}_{i_0} = \int_{T_0}^{T} C_{P_i}\, dT \quad \textbf{(12)}$$

Con la inversión de los límites:

$$\overline{H}_{i_0} - \overline{H}_i = \int_{T}^{T_0} C_{P_i}\, dT \quad \textbf{(12 A)}$$

Sustitución de (12 A) en (10):

$$\frac{d\left[\sum_{i=1}^{m} \overline{H}_i N_i\right]}{dt} = \sum_{i=1}^{m} F_{i_0} \int_{T}^{T_0} C_{P_i}\, dT - \frac{F_{A_0} X_A}{a} \Delta H_R(T) + \dot{Q} \quad \textbf{(13)}$$

Si se emplean $Cp's$ (medias), la ecuación (13) se transforma en:

$$\frac{d\left[\sum_{i=1}^{m}\overline{H}_i N_i\right]}{dt}=\sum_{i=1}^{m}F_{i_0}\overline{C}_{P_i}(T_0-T)-\frac{F_{A_0}X_A}{a}\Delta H_R(T)+\dot{Q} \tag{14}$$

Si recordamos el calor de la reacción a cualquier temperatura "T", también puede cal cularse a partir de la ecuación:

$$\Delta H_R(T)=\Delta H_R(T_R)+\int_{T_R}^{T}\Delta C_{P_i}\,dT \tag{15}$$

Donde T_R = Temperatura de referencia

y

$$\Delta C_P=\sum_{i=1}^{n}\nu_i C_{P_i}\Big|_{PRODUCTOS}-\sum_{i=1}^{n}\nu_i C_{P_i}\Big|_{REACTIVOS} \tag{16}$$

Por otro lado, se tiene:

$$\frac{d\left[\sum_{i=1}^{m}\overline{H}_i N_i\right]}{dt}=\sum_{i=1}^{m}\overline{H}_i\frac{dN_i}{dt}+\sum_{i=1}^{m}N_i\frac{d\overline{H}_i}{dt} \tag{17}$$

Además, sabemos que:

$$dH_i=C_{p_i}dT \tag{18}$$

y

$$\frac{dN_i}{dt}=r_iV \tag{19}$$

Sustitución de (18) y (19) en (17):

$$\frac{d\left[\sum_{i=1}^{m}\overline{H}_i N_i\right]}{dt}=\sum_{i=1}^{m}\overline{H}_i r_i V+\sum_{i=1}^{m}N_i C_{p_i}\frac{dT}{dt} \tag{20}$$

Para el sistema que trabajamos:

$$aA \quad + \quad bB \rightarrow rR \quad + \quad sS$$

$$\frac{1}{\nu_i}r_i=\frac{1}{a}(-r_A)=\frac{1}{b}(-r_B)=\frac{1}{r}(-r_R)=\frac{1}{s}(-r_S) \tag{21}$$

Como "A" es el reactivo limitante:

$$r_i = \frac{v_i}{a}(-r_A) \tag{22}$$

y

$$N_i = N_{i_0} + \frac{v_i}{a} N_{A_0} X_A \tag{23}$$

Sustitución de (22) y (23) en (20):

$$\frac{d\left[\sum_{i=1}^{m} \overline{H}_i N_i\right]}{dt} = \sum_{i=1}^{m} \overline{H}_i \frac{v_i}{a}(-r_A)V + \sum_{i=1}^{m}\left(N_{i_0} + \frac{v_i}{a} N_{A_0} X_A\right) C_{p_i} \frac{dT}{dt} \tag{24}$$

$$\therefore \quad \frac{d\left[\sum_{i=1}^{m} \overline{H}_i N_i\right]}{dt} = \frac{(-r_A)V}{a} \Delta H_R(T) + \sum_{i=1}^{m}\left(N_{i_0} + \frac{v_i}{a} N_{A_0} X_A\right) C_{p_i} \frac{dT}{dt} \tag{25}$$

Pero:

$$-r_A V = N_{A_0} \frac{dX_A}{dt} \tag{26}$$

Sustitución de (26) en (25):

$$\frac{d\left[\sum_{i=1}^{m} \overline{H}_i N_i\right]}{dt} = \frac{N_{A_0} \Delta H_R(T)}{a} \frac{dX_A}{dt} + \sum_{i=1}^{m}\left(N_{i_0} + \frac{v_i}{a} N_{A_0} X_A\right) C_{P_i} \frac{dT}{dt} \tag{27}$$

Por último, se sustituye (27) en (13):

$$\boxed{\frac{N_{A0} \Delta H_R(T)}{a} \frac{dX_A}{dt} + \sum_{i=1}^{m}\left(N_{i0} + \frac{v_i}{a} N_{A0} X_A\right) Cp_i \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^{m} F_{i0} \int_{T}^{T_0} Cp_i dT - \frac{F_{A0} X_A}{a} \Delta H_R(T) + \dot{Q}} \tag{28}$$

Ecuación General de Balance de Energía para Reactores Ideales NO isotérmicos

De la ecuación (28) se pueden obtener expresiones de acuerdo con las características del reactor:

a) Cuando se trata de reactores continuos en estado estacionario no isotérmicos y no adiabáticos, la expresión se reduce a:

$$\boxed{0 = \sum_{i=1}^{m} F_{i0} \int_{T}^{T_0} Cp_i dT - \frac{F_{A0} X_A \Delta H_R(T)}{a} + \dot{Q}}$$

b) Si se trata de reactores continuos en estado estacionario y que trabajen adiabáticamente:

$$0 = \sum_{i=1}^{m} F_{i_0} \int_{T}^{T_0} C_{P_i}\, dT - \frac{F_{A_0} X_A \Delta H_R(T)}{a}$$

c) Para un proceso por lotes, discontinuos, intermitentes o tipo Batch, no isotérmicos y no adiabáticos:

$$\frac{N_{A_0} \Delta H_R(T)}{a} \frac{dX_A}{dt} + \sum_{i=1}^{m} \left(N_{i_0} + \frac{\nu_i}{a} N_{A_0} X_A \right) C_{P_i} \frac{dT}{dt} = \dot{Q}$$

d) Para un proceso discontinuo y adiabático:

$$\frac{N_{A_0} \Delta H_R(T)}{a} \frac{dX_A}{dt} + \sum_{i=1}^{m} \left(N_{i_0} + \frac{\nu_i}{a} N_{A_0} X_A \right) C_{P_i} \frac{dT}{dt} = 0$$

El flujo de calor generalmente se expresa:

$Q = AU\Delta T \qquad Q = AU(T_A - T)$

T_A = Temperatura de alimentación

T = Temperatura interna del reactor (Temperatura de operación)

A = Área de transferencia

U = Coeficiente global de transferencia de calor

En el caso de reacciones en fase gas a presión constante:

$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) T/T_0$

Problemas resueltos

Problema 1

Se desea realizar la isomerización irreversible en fase líquida del reactivo A, de acuerdo con la reacción $A \rightarrow B$; para ello, se dispone de un sistema industrial de dos reactores continuos CSTR de 3785.4 L cada uno, conectados en serie. Como se requiere procesar una corriente de A puro a razón de 151.4 L/h, con una concentración inicial de 3.6 mol/L de A, la reacción se realiza en forma adiabática, alimentando a 20°C la carga del primer reactor.

Los datos adicionales son:

$$k = 2.96 \times 10^{14} e^{\left[\frac{-14626}{T}\right]} [=] h^{-1}; \quad T \; en \; K$$

Las capacidades caloríficas se consideran independientes de la temperatura.

$Cp_A = Cp_B =$ 125 cal/mol-K

Peso molecular de B= $250 \dfrac{\text{g}}{\text{mol}}$

$$\Delta H_{R_{@T=25°C}} = -20500 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Calcule:

a) La temperatura y la conversión que se alcanza en el primer reactor.

b) La temperatura y la conversión que se alcanza en el segundo reactor.

c) La cantidad en kilogramos del producto B que se obtendrá después de 7000 horas de operación continua.

Solución:

Reacción irreversible

Fase líquida $\Rightarrow$ Volumen = Constante

n = 1

Primer reactor (Ecuación de diseño):

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{V}{C_{A0}\upsilon_0} = \frac{X_{A1} - X_{A0}}{(-r_A)_1} = \frac{X_{A1}}{kC_{A0}(1 - X_{A1})} = \frac{X_{A1}}{(2.96x10^{14})\left(e^{\frac{-14626}{T_1}}\right)C_{A0}(1 - X_{A1})} \quad \textbf{(1)}$$

Balance de energía del reactor CSTR, adibiático:

$$0=\sum_{i=1}^{m}F_{i_0}\int_{T}^{T_0}Cp_i dT-\frac{F_{A_0}X_{A_1}\Delta H_R(T)}{a}$$

$$0=Cp_A(T_0-T)-\frac{X_{A_1}\Delta H_R(T)}{a} \qquad \textbf{(2)}$$

$$\Delta H_R(T)=\Delta H_R(T_R)+\int_{T_R}^{T}\Delta C_{P_i}\,dT \qquad \textbf{(3)}$$

$$\Delta C_P=\sum_{i=1}^{n}\nu_i C_{P_i}\Big|_{PRODUCTOS}-\sum_{i=1}^{n}\nu_i C_{P_i}\Big|_{REACTIVOS} \qquad \textbf{(4)}$$

$$\Delta Cp_i=(1)Cp_A-(1)Cp_B=0 \text{ porque } C_{P_A}=C_{P_B}$$

$$\Rightarrow \Delta H_R(T)=\Delta H_R(T_R) \qquad \textbf{(5)}$$

Sustituyendo (5) en (2)

$$C_{P_A}(T_0-T)-\frac{X_{A_1}\Delta H_R(T_R)}{a}=0 \qquad \textbf{(6)}$$

$$0=125\times(293-T)+20500X_{A_1}=0$$

$$\Rightarrow T=\frac{20500X_{A_1}}{125}+293 \qquad \textbf{LÍNEA DE OPERACIÓN (7)}$$

Sustituyendo (7) en (1)

$$\frac{V}{\upsilon_0}=\frac{3785.4L}{151.4\frac{L}{h}}=\frac{X_{A_1}}{\left(2.96\times10^{14}\left(e^{\frac{-14626}{\frac{20500X_{A_1}}{125}+293}}\right)\right)(1-X_{A_1})(h^{-1})}$$

$$\frac{V}{\upsilon_0}=25.0026=\frac{X_{A_1}}{\left(2.96\times10^{14}\left(e^{\frac{-14626}{\frac{20500X_{A_1}}{125}+293}}\right)\right)(1-X_{A_1})(h^{-1})}$$

$$\therefore\ a)\,X_{A_1}=0.718 \text{ y } b)\,T_1=410.7\,K$$

Segundo reactor (ecuación de diseño):

$$\frac{V}{\upsilon_0} = \frac{X_{A_2} - X_{A_1}}{k(1 - X_{A_2})} = \frac{X_{A_2} - X_{A_1}}{\left(2.96\times 10^{14}\left(e^{\frac{-14626}{T_2}}\right)\right)(1 - X_{A_2})} \qquad \textbf{(8)}$$

$$0 = \sum_{i=1}^{m} F_{i_0} \int_{T}^{T_0} \Delta C_{P_i}\, dT - \frac{F_{A_0} X_{A_2} \Delta H_R(T)}{a}$$

$$0 = F_{A_0} C_{P_A}(T_0 - T_2) - \frac{F_{A_0} X_{A_2} \Delta H_R(T)}{a}$$

$$F_{A_0} C_{P_A}(T_0 - T_2) = \frac{F_{A_0} X_{A_2} \Delta H_R(T_R)}{a}$$

$$125\times(293 - T_2) = 20500 X_{A_2}$$

$$T_2 = \frac{20500 X_{A_2}}{125} + 293 \qquad \text{LÍNEA DE OPERACIÓN } \textbf{(9)}$$

Sustituyendo (9) en (8)

$$\frac{V}{\upsilon_0} = \frac{3785.4L}{151.4\frac{L}{h}} = \frac{X_{A_2} - X_{A_1}}{\left(2.96\times 10^{14}\left(e^{\frac{-14626}{\frac{20500 X_{A_2}}{125}+293}}\right)\right)(1 - X_{A_2})(h^{-1})}$$

$$\frac{V}{\upsilon_0} = 25.0026 = \frac{X_{A_2} - X_{A_1}}{\left(2.96\times 10^{14}\left(e^{\frac{-14626}{\frac{20500 X_{A_2}}{125}+293}}\right)\right)(1 - X_{A_2})(h^{-1})}$$

$$\therefore \quad b)\, X_{A_2} = 0.9969 \quad \text{y} \quad b)\, T_1 = 456.5\, K$$

Del balance para B:

$$F_B = F_{B_0} + \frac{a}{b} F_{A_0} X_A$$

$$F_B = F_{A_0} X_A = (C_{A_0} \upsilon_0 X_{A_2}) = \left(3.6\frac{mol}{L}\right)\left(151.4\frac{L}{h}\right)(0.9969)$$

$$F_B = 543.35\frac{mol}{h}$$

$$M_B = F_B \times PM \times t = \left(543.35\frac{mol}{h}\right)\times\left(250\frac{g}{mol}\right)\times\left(\frac{1Kg}{1000g}\right)\times(7000h)$$

$$c)\quad M_B = 950862.5\ Kg$$

Problema 2

Ahora que finalmente Enrique Antropoide es un empresario exitoso, ha decidido producir fósforo a partir de fosfina en fase gas, $4PH_{3(g)} \rightarrow P_{4(g)} + 6H_{2(g)}$. No tiene duda a quién debe contratar para tal proyecto: desde luego a un ingeniero químico de la ESIQIE, y, para tal motivo, decide contratarlo a usted.

Los detalles son los siguientes: se tiene un recipiente cilíndrico cerrado de 100 L que puede operar en forma discontinúa (BATCH) o continua (CSTR, PFR), y en cualquier caso trabajar adiabáticamente; además, la fosfina pura se alimenta a 945 K y 760 mmHg, a razón de 4.652 m^3/h, en promedio.

$k = 1.052E^{19}\ e^{(-90820/RT)}\ (=)\ s^{-1}$ T en K R = 1.987 cal/mol- K

$\Delta H_{R\ @\ 25°\ C}$ = 5665 Kcal/Kmol

Los Cp's son constantes en el rango de temperatura utilizado.

Compuesto	C_p (cal/mol°C)
PH_3 (g)	14.5
P_4 (g)	12.4
H_2 (g)	7.2

La operación discontinua se realiza a volumen constante y con tiempos muertos de 45.8 segundos. ¿Cuál reactor propone? ¿Por qué?

Solución:

$4PH_{3(g)} \rightarrow P_{4(g)} + 6H_{2(g)}$
$4\ A \rightarrow B + 6C$

Batch V = Constante

Volumen del reactor = 100 L

Fosfina pura

$T_0 = 945$ K

$P_{T0} = 760$ mmHg = 1 atm

$\upsilon_0 = 4.652\ m^3/h = 1.292$ L/s

n= 1

$t_m = 45.8$ s

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{P_{T0}\ y_{A0}}{RT} = \frac{(1)(1)}{(0.08205)(945)} 1.2897x10^{-2}\frac{mol}{L}$$

$$C_{A0} = \frac{N_{A0}}{V} \Rightarrow N_{A0} = C_{A0}V = (1.2897x10^{-2})(100) = 1.2897mol$$

$$F_{A0} = \upsilon_0 C_{A0} = (1.292)(1.2897x10^{-2}) = 1.666\,x10^{-2}\frac{mol}{s}$$

$$F_{A_0} = \frac{N_{A_0}}{t_c} \Rightarrow t_c = \frac{N_{A_0}}{F_{A_0}}$$

$$t_c = \frac{1.2897 \text{ mol}}{1.666E^{-2}\text{ mol}/\text{s}} = 77.4 \text{ s}$$

$$t_c = t_r + t_m \therefore \Rightarrow t_r = t_c - t_m = 77.4 - 45.8 = 31.6 \text{ s}$$

$$t_r = C_{A_0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A} \Rightarrow -r_A = kC_{A_0}(1-X_A)$$

$$t_r = \cancel{C}_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{k\cancel{C}_{A0}(1-X_A)} = \frac{1}{1.052E^{19}}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{e^{\left[\frac{-45707}{T}\right]}(1-X_A)}$$

$$(31.6)(1.052E^{19}) = \int_0^{X_A}\frac{dX_A}{e^{\left[\frac{-45707}{T}\right]}(1-X_A)} \Rightarrow 3.3243E^{20} = \int_0^{X_A}\frac{dX_A}{e^{\left[\frac{-45707}{T}\right]}(1-X_A)} \qquad \textbf{(1)}$$

$$\frac{dt}{N_{A_0}}\left[\frac{\Delta H_R(T)}{a}N_{A_0}\frac{dX_A}{dt} + \sum_{i=1}^{m}\left(N_{i_0} + \frac{v_i}{a}N_{A_0}X_A\right)C_{P_i}\frac{dT}{dt} = 0\right]$$

$$\frac{\Delta H_R(T)}{a}dX_A + \sum_{i=1}^{m}\left(\frac{N_{i_0}}{N_{A_0}} + \frac{v_i}{a}X_A\right)(C_{P_i}dT) = 0$$

$$\left[(1-X_A)Cp_A+\frac{1}{4}X_A Cp_B+\frac{6}{4}X_A Cp_C\right]dT=\left[14.5-14.5X_A+3.1X_A+10.8X_A\right]dT$$

$$\left[14.5-0.6X_A\right]dT$$

$$\Delta H_R(T)=\Delta H_R(T_R)+\int_{T_R}^{T}\Delta C_{P_i}\,dT$$

$$\Delta C_{P_i}=\left[(1\times 12.4)+(6\times 7.2)-(4\times 14.5)\right]=\underline{-2.4}$$

$$\Delta H_R(T)=5665-2.4(T-298)=5665-2.4T+715.2=\underline{6380-2.4T}$$

$$\frac{6380-2.4T}{4}=1595-0.6T$$

$$(-0.6T+1595)dX_A+(14.5-0.6X_A)dT=0$$

$$(1595-0.6T)dX_A=-(14.5-0.6X_A)dT=0$$

$$\frac{dX_A}{14.5-0.6X_A}=-\frac{dT}{1595-0.6T}$$

$$-\frac{1}{0.6}\int_0^{X_A}\frac{-0.6dX_A}{14.5-0.6X_A}=\frac{1}{0.6}\int_{T_0}^{T}\frac{-0.6dT}{14.5-0.6T}$$

$$-\ln\left|14.5-0.6X_A\right|_0^{X_A}=\ln\left|1595-0.6T\right|_{T_0}^{T}$$

$$-\left[\ln\left|14.5-0.6X_A\right|-\ln\left|14.5\right|\right]=\ln\left|1595-0.6T\right|-\ln\left|1028\right|$$

$$\ln\frac{14.5}{14.5-0.6X_A}=\ln\frac{1595-0.6T}{1028}$$

$$e^{\ln\frac{14.5}{14.5-0.6X_A}}=e^{\ln\frac{1595-0.6T}{1028}}$$

$$1595-0.6T=\ln\frac{14906}{14.5-0.6X_A}$$

$$0.6T=1595-\frac{14906}{14.5-0.6X_A}\Rightarrow T=\frac{\left(1595-\frac{14906}{14.5-0.6X_A}\right)}{0.6}$$

$$T = 2658 - \frac{24843}{14.5 - 0.6X_A}$$ **LÍNEA DE OPERACIÓN (2)**

Sustitución de (2) en (1):

$$3.3243E^{20} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{e^{\left[\frac{-45707}{2658 - \frac{24843}{14.5-0.6X_A}}\right]}(1-X_A)} \therefore \underline{X_A = 0.2}$$

Reactor PFR (Volumen variable)

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$-r_A = kC_A$$

$$C_A = \frac{C_{A_0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{T}{T_0}}$$

$$\frac{V}{\upsilon_0 C_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{T}{T_0}dX_A}{kC_{A0}(1-X_A)} = \frac{(100)(1.052E^{19})(945)}{1.292} = \int_0^{X_A} \frac{(1+0.75X_A)T\,dX_A}{e^{\left[-\frac{45707}{T}\right]}(1-X_A)}$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A_0} = \frac{7-4}{4} \times 1 = 3/4 = \underline{0.75}$$

$$7.6945E^{23} = \int_0^{X_A} \frac{(1+0.75X_A)T\,dX_A}{e^{\left[-\frac{45707}{T}\right]}(1-X_A)}$$ **(3)**

$$\sum_{i=0}^{m} F_{i_0} \int_T^{T_0} Cp_i dT - \frac{F_{A_0}\Delta H_R(T)X_A}{a} = 0$$

$$\cancel{F_{A0}}Cp_A(T_0 - T) = \frac{\cancel{F_{A0}}\Delta H_R(T)X_A}{a} \Rightarrow 14.5(945 - T) = (1595 - 0.6T)X_A$$

$$945 - T = (110 - 4.138E^{-2}T)X_A \Rightarrow 945 - T = 110X_A - 4.138E^{-2}TX_A$$

$$T - 4.138E^{-2}TX_A = 945 - 110X_A \Rightarrow T(1 - 0.04138X_A) = 945 - 110X_A$$

$$T = \frac{945 - 110X_A}{1 - 0.04138X_A}$$ **LÍNEA DE OPERACIÓN (4)**

Sustitución de (4) en (3):

$$7.6945E^{23} = \int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)\left[\dfrac{945-110X_A}{1-0.04138X_A}\right]dX_A}{e^{\left[-\frac{45707}{\frac{945-110X_A}{1-0.04138X_A}}\right]}(1-X_A)} \qquad \therefore \quad X_A = 0.3$$

Reactor CSTR

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{-r_A} \Rightarrow \frac{V}{\upsilon_0 C_{A_0}} = \frac{X_A}{\dfrac{kC_{A_0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)\dfrac{T}{T_0}}} \Rightarrow \frac{V}{\upsilon_0} = \frac{X_A(1+\varepsilon_A X_A)\dfrac{T}{T_0}}{k(1-X_A)}$$

$$\frac{V\,T_0(1.052E^{19})}{\upsilon_0} = \frac{X_A(1+\varepsilon_A X_A)T}{e^{\left[-\frac{45707}{T}\right]}(1-X_A)}$$

$$\frac{100\times 945(1.052E^{19})}{1.292} = 7.6945E^{23}$$

$$7.6945E^{23} = \frac{X_A(1+\varepsilon_A X_A)T}{(1-X_A)e^{\left[-\frac{45707}{T}\right]}} \qquad \textbf{(5)}$$

Sustitución de (4) en (5):

$$\frac{X_A(1+\varepsilon_A X_A)\left[\dfrac{945-110X_A}{1-0.04138X_A}\right]}{e^{\left[-\frac{45707}{\frac{945-110X_A}{1-0.04138X_A}}\right]}(1-X_A)} - 7.6945E^{23} = 0 \qquad \therefore X_A = 0.23$$

Como $X_A PFR > X_A CSTR > X_A BATCH = 0.3 > 0.23 > 0.2$ se debe elegir el reactor PFR.

Problema 3

Considere la siguiente reacción en fase gaseosa a realizarse en un reactor tubular continuo: $A + B \rightarrow C$

Como alimentación se dispone de una muestra equimolar de los reactivos A y B a 450°C y 1 atm. Determine el espacio tiempo necesario para convertir 10% de los reactivos si se realiza en:

a) Operación isotérmica

b) Operación adiabática

Datos adicionales:

Constante de rapidez: $k = 10^{7.5} e^{\frac{-27500}{RT}} [=] \frac{\text{L}}{\text{mol-s}}$

Calor de reacción a 25°C $\Delta H_R^o = -30000 \frac{cal}{mol}$

Los siguientes valores de capacidades caloríficas en fase gas pueden ser considerados constantes en el rango de temperatura utilizados:

Compuesto	C_p (cal/mol-K)
A	36.8
B	20.2
C	59.5

Solución:

$A + B \rightarrow C$ Volumen variable

$C_{A_0} = C_{B_0}$

$T_0 = 723\,\text{K}$

$P_{T_0} = 1$ atm

$\tau = ?$

$X_A = 0.1$

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A C_B} = \frac{C_{A0}}{k} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{C_A{}^2} = \frac{1}{kC_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\left(\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A}\right)^2}$$

Nota: Si la reacción es isotérmica, *k* puede salir de la integral, se considera constante, pero si no lo es, queda dentro de la integral; por ejemplo:

$$\frac{1}{k}\int_0^{X_A} .$$

Para **a)**:

$$k = 10^{7.5} e^{\frac{-27500}{(1.987)(723)}} = 0.15$$

$$C_{A0}=\frac{P_{T0}\;y_{A0}}{RT}=\frac{(1)(0.5)}{(0.08205)(723)}=8.43x10^{-3}\frac{mol}{L}$$

$$\varepsilon_A=\frac{\Delta n y_{A_0}}{a}=\frac{1-2}{1}0.5=-0.5$$

$$\tau=\frac{1}{(0.15)(8.43\times10^{-3})}\int_0^{0.1}\frac{dX_A}{\left(\frac{1-X_A}{1-0.5X_A}\right)^2}=\frac{0.105}{(0.15)(8.43\times10^{-3})}=\underline{83\ s}$$

Para **b)**:

$$\tau=C_{A_0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A}=C_{A_0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{kC_AC_B}=C_{A_0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{kC_A^2}=\frac{1}{kC_{A_0}}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{k\left(\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_AX_A}\right)^2}$$

$$\tau=\frac{1}{10^{7.5}C_{A_0}}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{e^{\frac{-27500}{1.987T}}\left(\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_AX_A}\right)^2\left(\frac{T_0}{T}\right)^2}$$

$$C_A=\frac{N_A}{V}=\frac{N_{A_0}(1-X_A)}{V_0(1+\varepsilon_AX_A)\left(\frac{T_0}{T}\right)}=C_{A_0}\frac{(1-X_A)}{(1+\varepsilon_AX_A)}\left(\frac{T_0}{T}\right)$$

$$\tau=\frac{1}{10^{7.5}x\,8.43x10^{-3}}\int_0^{0.1}\frac{dX_A}{e^{\left[\frac{-27500}{1.987\,T}\right]}\left(\frac{1-X_A}{1-0.5X_A}\right)^2\left(\frac{723}{T}\right)^2}\qquad\textbf{(1)}$$

$$\sum_{i=1}^{m}F_{i_0}\int_T^{T_0}C_{P_i}dT-\frac{F_{A_0}\Delta H_R(T)X_A}{a}$$

$\int_T^{T_0}C_{P_i}dT$ El C_{P_i} sale de la integral por ser independiente de la temperatura (C_{P_i} medio) $\overline{C_{P_i}}$

$$\therefore\ \sum_{i=1}^{m}F_{i_0}\int_T^{T_0}\overline{C_{P_i}}(T_0-T)=\frac{F_{A_0}X_A\Delta H_R(T)}{a}$$

$$F_{A_0}C_{P_A}(T_0-T)+F_{B_0}C_{P_B}(T_0-T)=F_{A_0}X_A\left[\Delta H_R(T_R)+(C_{P_C}-C_{P_A}-C_{P_B})(T-T_R)\right]$$

Por ser $F_{A_0}=F_{B_0}$ y se factoriza F_{A_0}, por lo que se elimina.

$$\Delta H_R(T)=\Delta H_R(T_R)+\int_{T_R}^{T}\Delta C_P\,dT$$

Entonces se saca la Cp de la integral por no ser función de la temperatura.

$$\Delta H_R(T)=\Delta H_R(T_R)+\Delta C_P(T-T_R)$$

$$(36.8+20.2)(723-T)=[-30000+(59.5-36.8-20.2)(T-298)]X_A$$

$$41211-57T=-30000X_A+2.5X_AT-745X_A$$

$$T=\frac{41211+30745X_A}{57+2.5X_A} \quad \textbf{(2)}$$

Sustituyendo (2) en (1)

$$\tau=\frac{1}{10^{7.5}(8.43x10^{-3})}\int_0^{0.1}\frac{dX_A}{e^{\left[\frac{-27500}{1.987\left(\frac{41211+30745X_A}{57+2.5X_A}\right)}\right]}\left(\frac{1-X_A}{1-0.5X_A}\right)^2\left(\frac{723}{\left(\frac{41211+30745X_A}{57+2.5X_A}\right)}\right)^2}$$

$\tau = 47.91$ s

Problema 4

En un reactor de mezcla completa de 10 L de capacidad que trabaja adiabáticamente se lleva a cabo una reacción en fase líquida a densidad constante, cuya estequiometría es $2A\rightarrow R$.

Las condiciones de operación y datos complementarios son los siguientes:

υ_0 = 200 cm^3/s= 0.2 L/s

$$C_{A_0}=2\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$T_{ALIMENTACIÓN}=25°\text{C}$$

$$C_p \text{ media de } A=\overline{C_{P_A}}=14\frac{\text{cal}}{\text{mol-K}}$$

$$\Delta H_R = -4600 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$ es independiente de la temperatura

$$k = 1.8\times10^5 e^{\frac{-12000}{RT}} [=] s^{-1}$$

$$T [=] K$$

$$R [=] \frac{\text{cal}}{\text{mol-K}}$$

a) ¿Cuáles son la temperatura y la conversión a la salida del reactor?

b) ¿Cuál es el flujo de calor que se debe extraer para mantener el reactor de mezcla completa en operación isotérmica y obtener la misma conversión?

c) Si el reactor adiabático del inciso (a) fuera tubular, ¿cuál sería su volumen para obtener la misma conversión y la misma temperatura de salida?

Solución:

a) $$\frac{V}{\cancel{C_{A0}} \upsilon_0} = \frac{X_A}{-r_A} = \frac{X_A}{kC_A} = \frac{X_A}{(1.8x10^5)e^{\left[\frac{-12000}{1.987T}\right]} \cancel{C_{A0}} (1-X_A)}$$

$$\frac{10}{0.2} = \frac{X_A}{(1.8x10^5)e^{\left[\frac{-12000}{1.987T}\right]}(1-X_A)} \qquad \textbf{(1)}$$

$$0 = \sum_{i=1}^{m} F_{A_0} \int_{T}^{T_0} C_{P_i}\, dT - \frac{F_{A_0} X_A \Delta H_R(T)}{a}$$

$$\cancel{F_{A0}} Cp_A (T_0 - T) = \frac{\cancel{F_{A0}} \Delta H_R(T) X_A}{a}$$ por ser independiente de la temperatura (C_{P_A}).

$$\boxed{14(298-T) = \frac{-4600}{2} X_A = -2300 X_A}$$

$$X_A = \frac{14(298-T)}{-2300} \qquad \textbf{(2)}$$

Sustituyendo (2) en (1)

$$\frac{10}{0.2} = \frac{\dfrac{14(298-T)}{-2300}}{1.8\times10^5 e^{\frac{-12000}{1.987T}}\left(1-\dfrac{14(298-T)}{-2300}\right)}$$

$X_A = \underline{0.9327}$
$T = \underline{451\,K}$ Se recomienda sustituir todo en función de X_{A_1} porque X_A sólo va de 0 a 1.

b) $0 = 0 - \frac{F_{A_0} X_A \Delta H_R(T)}{a} + \dot{Q}$ porque $T_0 = T$

$$\dot{Q} = \frac{F_{A_0} X_A \Delta H_R(T)}{a} = \frac{C_{A_0} \upsilon_0 X_A \Delta H_R(T)}{a}$$

$$\boxed{\dot{Q} = \frac{2 \times 0.2 \times 0.9327 \times -4600}{2} = \underline{-858 \frac{cal}{s}}}$$

c) $\frac{V}{\cancel{C_{A0}} \upsilon_0} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1.8x10^5) e^{\left[\frac{-12000}{1.987T}\right]} \cancel{C_{A0}} (1 - X_A)}$

$$\frac{V}{0.2} = \int_0^{0.9327} \frac{X_A}{(1.8x10^5) e^{\left[\frac{-12000}{1.987T}\right]} (1 - X_A)}$$

$$0 = \sum_{i=1}^{m} F_{i_0} \int_T^{T_0} C_{P_i} \, dT - \frac{F_{A_0} X_A \Delta H_R(T)}{a} + 0$$

$$F_{A_0} \overline{C_{P_A}} (T_0 - T) = \frac{F_{A_0} X_A \Delta H_R(T)}{a}$$

$$14(298 - T) = \frac{-4600}{2} X_A = -2300 X_A$$

$$T = 298 + \frac{2300 X_A}{14}$$

$$\frac{V}{0.2} = \int_0^{0.9327} \frac{dX_A}{1.8 \times 10^5 e^{\frac{-12000}{1.987\left(298 + \frac{2300 X_A}{14}\right)}(1 - X_A)}}$$

$$\boxed{V = \underline{82\,L}}$$

Problema 5

En un reactor tipo tanque agitado, cubierto de un aislante térmico que permite su operación en forma adiabática, se efectúa la reacción irreversible en fase gas: $2A \rightarrow R + S$. El reactor es alimentado con el reactivo puro a 100°C y a 2 atmósferas de presión, y se desea un grado de conversión del 50%.

a) Determine el espacio tiempo si el reactor opera en forma continua y a presión constante de 2 atmósferas.

b) Calcule el tiempo de reacción si el reactor opera en forma discontinua a volumen constante.

Datos adicionales:

Cp_A = 4 cal/mol-K
Cp_R = 3 cal/mol-K
Cp_S = 2 cal/mol-K
ΔH_R (298 K) = -17000 cal/mol
Energía de activación = Ea = 8000 cal/mol
Factor de frecuencia = A = $3x10^2$ $(mol/L)^{-1}$ $min.^{-1}$

Solución:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_1} - X_{A_0}}{-r_A}$$

$$\frac{V}{\upsilon_0 C_{A_0}} = \frac{X_{A_1} - X_{A_0}}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{C_{A_0} X_{A_1}}{-r_A}$$

$$n = 2$$

$$PV = nRT$$

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{2}{0.08205(373)} = 6.5349E^{-2}\frac{mol}{L}$$

$$k = Ae^{\left[\frac{-Ea}{RT}\right]} = \left(3x10^2 \frac{L}{mol}\min^{-1}\right)e^{\left[\frac{-8000}{1.987T}\right]} = (3x10^2)e^{\left[\frac{-4026.17}{T}\right]}$$

$$C_A{}^2 = \left[\frac{C_{A0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)\dfrac{T}{T_0}}\right]^2$$

$$\Delta n = 0 \Rightarrow \varepsilon_A = 0 \therefore C_A = C_{A_0}^2(1-X_A)^2\frac{T_0^2}{T^2}$$

$$-r_A = kC_A^2 = kC_{A_0}^2(1-X_A)^2\frac{T_0^2}{T^2}$$

$$\tau = \frac{X_{A1}T^2}{kC_{A0}(1-X_{A1})^2 T_0{}^2}$$

$$\sum_{i=1}^{m} F_{i_0}\int_T^{T_0} C_{P_i}\,dT - \frac{F_{A_0}X_A\Delta H_R(T)}{a} = 0$$

$$F_{A_0}C_{P_A}(T_0 - T) = \frac{F_{A_0}X_A\Delta H_R(T)}{a}$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_R) + \int_{T_R}^{T}\Delta Cp_i\,dT = -17000 - 3(T - T_R)$$

$$\Delta C_{P_i} = \sum_{i=1}^{n} \nu_i C_{p_i}\Bigg|_{PROD} - \sum_{i=1}^{n} \nu_i C_{p_i}\Bigg|_{REAC} = (3+2)-(2\times 4) = 5-8 = \underline{-3}$$

$$\Delta H_R = -17000 - 3T + 3(298) = 16106 - 3T$$

$$4(373 - T) = \frac{0.5(-16106 - 3T)}{2} \quad \Rightarrow \quad 8(373 - T) = -8053 - 1.5T$$

$$2984 - 8T = -8053 - 1.5T \Rightarrow 2984 + 8053 = -1.5T + 8T$$

$$6.5T = 11037 \Rightarrow T = \frac{11037}{6.5} = \underline{1698\ K}$$

a) $$\tau = \frac{(0.5)(1698)^2}{(6.53E^{-2})(3x10^2)\, e^{\left[-\frac{4026.17}{1698}\right]}(1-0.5)^2(373)^2} = \underline{\underline{22.65\ \text{min}}}$$

$$\frac{\Delta H_R(T)}{a}N_{A_0}\left(\frac{dX_A}{dt}\right)+\sum_{i=1}^{n}\left(N_{i_0}+\frac{v_i}{a}N_{A_0}X_A\right)C_{p_i}\frac{dT}{dt}=0$$

$$\frac{dt}{N_{A_0}}\left[\frac{\Delta H_R(T)}{a}N_{A_0}\left(\frac{dX_A}{dt}\right)+\left[N_{A_0}(1-X_A)C_{P_A}+\frac{1}{2}N_{A_0}X_AC_{P_R}+\frac{1}{2}N_{A_0}X_AC_{P_S}\right]\frac{dT}{dt}\right]=0$$

$$\frac{\Delta H_R(T)}{2}dX_A+\left[(1-X_A)4+\frac{1}{2}X_A+\frac{1}{2}X_A\right]dT=0$$

$$\Rightarrow\ -\ \frac{16106-3T}{2}dX_A+\left[4-4X_A+\frac{3}{2}X_A+X_A\right]dT=0$$

$$(-8053-1.5T)dX_A=-\left(-\frac{3}{2}X_A+4\right)dT\ \Rightarrow\ \frac{1}{1.5}\int_0^{X_A}\frac{-1.5dX_A}{(-1.5X_A+4)}=-\frac{1}{1.5}\int_{T_0}^{T}\frac{-1.5dT}{(-8053-1.5T)}$$

$$\ln(4-1.5X_A)\ \Big|_0^{X_A}=-\ln\left(\frac{-8053-1.5T}{-8612.5}\right)\Rightarrow\ \ln(4-1.5X_A)-\ln(4)=\left[\ln(-8053-1.5T)-\ln(-8612.5)\right]$$

$$e^{\ln\left(\frac{4-1.5X_A}{4}\right)}=e^{\ln\left(\frac{-8053-1.5T}{-8612.5}\right)^{-1}}\quad\Rightarrow\ -8053-1.5T=\frac{-8612.5}{1-0.375X_A}$$

$$T=\frac{\left(\frac{-8612.5}{1-0.375X_A}+8053\right)}{-1.5}\Rightarrow\frac{8612.5}{1.5-0.5625X_A}-5368.6667$$

$$t_r=C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A}=C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{kC_{A0}^{\,2}(1-X_A)^2}=\frac{1}{C_{A0}A}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{e^{\left[\frac{-4026.17}{\frac{8612.5}{1.5-0.5625X_A}-5368.6667}\right]}(1-X_A)^2}$$

$$\boxed{t_r=5.1E^{-2}[1039.49]=\underline{53.0139\ \text{min}}}$$

Problema 6

En un reactor tubular ideal y adiabático se llevará a cabo la reacción elemental e irreversible: $A + B \rightarrow 2R$. Se alimentará una corriente que contiene 10% mol de A, 10% mol de B y 80% mol de un gas inerte a 300°C y 4 atmósferas de presión.

a) Calcule el espacio tiempo del reactor si se desea lograr una conversión de 80%.

b) Calcule el espacio tiempo si el reactor tubular se sustituye por uno de mezcla completa adiabático bajo las mismas condiciones de operación y misma conversión.

Datos adicionales:

$$C_{P_A} = C_{P_B} = C_{P_R} = C_{P_I} = 14\frac{\text{cal}}{\text{mol-K}}$$

$$\Delta H_R(300K) = -13000\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$k = 3.8E^6 e\left(\frac{-8000}{T}\right)\left(\frac{\min - mol}{L}\right)^{-1} \quad \text{con T en K.}$$

T = 300°C = 573 K

P_{T0} = 4 atm

$X_A = 0.8$

Solución:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\frac{V}{\upsilon_0 C_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \tau = \frac{V}{\upsilon_0}$$

$$\tau = C_{A_0}\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\Delta n = 0 \Rightarrow \varepsilon_A = 0$$

$$F_{A0} = F_{B0} \quad \Rightarrow \quad F_{I0} = 8F_{A0} \quad \Rightarrow \quad F_T = \underline{\underline{10}}$$

$$-r_A = \frac{kC_{A_0}^2(1-X_A)^2}{(1+\varepsilon_A X_A)^2 \dfrac{T^2}{T_0^2}} = \frac{kC_{A_0}^2 T_0^2 (1-X_A)^2}{T^2}$$

$$\tau = C_{A_0}\int_0^{X_A} \frac{dX_A T^2}{kC_{A_0}^2(1-X_A)^2 T_0^2} = \frac{1}{C_{A_0} T_0^2}\int_0^{X_A} \frac{dX_A T^2}{k(1-X_A)^2} \quad \textbf{(1)}$$

$$C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \frac{P_{T_0} y_{A_0}}{RT} = \frac{4 \times 0.1}{0.08205 \times 573} = \underline{8.5079E^{-3}\frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

$$\sum_{i=0}^{m} F_{i_0} \int_T^{T_0} Cp_i dT - \frac{F_{A_0}\Delta H_R(T) X_A}{a} = 0$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_R) + \int_{T_R}^{T} \Delta Cp_i \, dT \;\; \Rightarrow \Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_R)$$

$$\Delta Cp_i = \sum_{i=1}^{n} v_i Cp_i \Big|_{PROD} - \sum_{i=1}^{n} v_i Cp_i \Big|_{REAC} = (2x14) - (1x14) - (1x14) = 0$$

$$(F_{A_0} Cp_A + F_{B_0} Cp_B + F_{I_0} Cp_I)(T_0 - T) = \frac{F_{A_0} \Delta H_R(T) X_A}{1}$$

$$(F_{A_0} C_{P_A} + F_{B_0} C_{P_B} + F_{I_0} C_{P_I})(T_0 - T) = \frac{F_{A_0} X_A \Delta H_R(T_R)}{1}$$

$$(F_{A_0} C_{P_A} + F_{A_0} C_{P_B} + 8F_{A_0} C_{P_I})(T_0 - T) = F_{A_0} X_A \Delta H_R(T_R)$$

$$\cancel{F_{A0}}(Cp_A + Cp_B + 8Cp_I)(T_0 - T) = \cancel{F_{A0}} X_A \Delta H_R(T_R)$$

$$14(1+1+8)(T_0 - T) = X_A \Delta H_R(T_R)$$

$$140(T_0 - T) = X_A(-13000)$$

$$140(573 - T) = -13000 X_A$$

$$80220\text{-}140T = -13000 X_A$$

$$140T = 13000 X_A + 80220 \Rightarrow \mathrm{T} = \frac{13000 X_A + 80220}{140}$$ **LÍNEA DE OPERACIÓN (2)**

$$T = 92.8571 X_A + 573 = 647.2856\, K$$

$$T = 92.8571(0.8) + 573 = 647.2856\, K$$

Con la sustitución de (2) en (1):

$$\tau = \frac{1}{(8.5079E^{-3})(573)^2(3.8E^6)} \int_0^{0.8} \frac{dX_A (92.8571 X_A + 573)^2}{e^{\left[\frac{-8000}{92.8571 X_A + 573}\right]}(1 - X_A)^2} = 9.4207E^{-11}(5.7143E^{11})$$

$$\tau_P = \underline{53.8327 \min}$$

b) $\tau = \dfrac{C_{A_0} X_A}{-r_A}$

$$\tau = \frac{C_{A0} X_A T^2}{k C_{A0}^{\ 2} (1 - X_A)^2 T_0^{\ 2}} = \frac{X_A T^2}{k C_{A0} (1 - X_A)^2 T_0^{\ 2}} = \frac{(0.8)(647)^2}{(8.5079x10^{-3})(1-0.8)^2 (573)^2 (3.8x10^6) e^{\left[\frac{-8000}{647}\right]}}$$

$$\boxed{\tau = 184.8717 \text{ min}}$$

Problema 7

En un reactor de mezcla completa (CSTR) de 100 L que opera adiabáticamente se llevará a cabo una reacción en fase líquida según el esquema siguiente: $A \rightarrow R + S$.

a) Calcule la conversión y la temperatura de salida para un gasto volumétrico de entrada de 4 L/min.

b) Si el reactor trabajara intermitente y adiabáticamente, ¿cuál sería el tiempo de reacción necesario para lograr la misma conversión?

Datos adicionales:

El compuesto A se alimenta puro

Temperatura de entrada al tiempo cero = 25°C

Calor de reacción a 25ºC = -2500 cal/mol

Concentración inicial de A = 0.5 mol/L

Constante de velocidad k = 4.68E^{18} e$^{(-30500/RT)}$ con T en K y k = (mol/L)$^{-1}$ min.$^{-1}$

Capacidades caloríficas independientes de la temperatura:

Compuesto	C_p (cal/mol-K)
A	24.1
R	10.4
S	3.5

T_0 = 25°C = 298 K

Reacción de segundo orden

Solución:

$$-r_A = kC_A^2 = kC_{A_0}^2 (1-X_A)^2 = 4.68E^{18} e^{\left(\frac{-30500}{RT}\right)} C_{A_0}^2 (1-X_A)^2 = 4.68E^{18} e^{\left(\frac{-30500}{1.987T}\right)} C_{A_0}^2 (1-X_A)^2$$

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{-r_A} \Rightarrow \frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{kC_{A_0}^2 (1-X_A)^2} \Rightarrow \frac{V}{C_{A_0} \upsilon_0} = \frac{X_A}{kC_{A_0}^2 (1-X_A)^2}$$

$$\frac{100}{4}=\frac{X_A}{4.68E^{18}e^{\frac{-30500}{RT}}(1-X_A)^2(0.5)}$$

$$\sum_{i=0}^{m}F_{i_0}\int_{T}^{T_0}Cp_i dT-\frac{F_{A_0}\Delta H_R(T)X_A}{a}=0$$

$$\Delta H_R(T)=\Delta H_R(T_R)+\int_{T_R}^{T}\Delta C_{P_1}dT=-2500+(10.4+3.5-24.1)(T-298)$$

$$\Delta H_R(T)=-2500+(-10.2)(T-298)=-2500-10.2T+3039.6=539.6-10.2T$$

$$F_{A_0}(24.1)(298-T)=F_{A_0}X_A\left[(-2500)\left[(-10.2)(T-298)\right]\right]$$

$$7181.8-24.1T=X_A(539.6-10.2T)$$

$$X_A=\frac{7181.8-24.1T}{539.6-10.2T}\Rightarrow 25=\frac{\dfrac{7181.8-24.1T}{539.6-10.2T}}{(4.68E^{18})e^{\left[\frac{-30500}{1.987\,T}\right]}(0.5)\left[1-\dfrac{7181.8-24.1T}{539.6-10.2T}\right]^2}$$

$$T=\underline{333.5\ K}$$

$$\boxed{X_A=\underline{0.2989\approx 0.3}}$$

$$\tau=C_{A_0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A}=C_{A_0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{kC_{A_0}^2(1-X_A)^2}=\frac{1}{0.5}\int_0^{0.3}\frac{dX_A}{4.68E^{18}e^{\left(\frac{-30500}{1.987T}\right)}(1-X_A)^2}$$

$$\frac{dt}{N_{A0}}=\left[\frac{\Delta H_R(T)N_{A0}}{a}\frac{dX_A}{dt}+\sum_{i=0}^{m}\left(N_{i0}+\frac{v_i}{a}N_{A0}X_A\right)Cp_i\frac{dT}{dt}=0\right]$$

$$\frac{\Delta H_R(T)}{a}dX_A+\left(\frac{N_{i0}}{N_{A0}}+\frac{v_i}{a}X_A\right)Cp_i\frac{dT}{dt}=0$$

$$(539.6-10.2T)dX_A+\left[(1-X_A)24.1+10.4X_A+3.5X_A\right]dT=0$$

$$\int_{T_0}^{T}\frac{dT}{539.6-10.2T}=-\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{24.1-10.2X_A}$$

$$\frac{-1}{10.2}\int_{T_0}^{T}\frac{-10.2dT}{539.6-10.2T}=\frac{1}{10.2}\int_0^{X_A}\frac{-10.2dX_A}{24.1-10.2X_A}$$

$$-\ln(539.6-10.2T)+\ln(539.6-10.2T_0)=-\ln(24.1-10.2X_A)-\ln(24.1-10.2(0))$$

$$-\ln(539.6-10.2T)+\ln(539.6-3039.6)=-\ln(24.1-10.2X_A)-\ln 24.1$$

$$e^{\ln\left(\frac{539.6-3039.6}{539.6-10.2T}\right)}=e^{\ln\left(\frac{24.1-10.2X_A}{24.1}\right)}$$

$$539.6-10.2T=\frac{(539.6-3039.6)24.1}{24.1-10.2X_A}\therefore\quad T=\frac{5906.8627}{24.1-10.2X_A}+52.8431$$

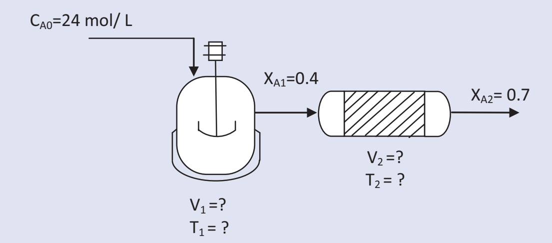
Con la sustitución de T en la ecuación de t_r:

$$t_r=\frac{1}{(0.5)(4.68E^{18})}\int_0^{0.3}\frac{dX_A}{e^{\left(\frac{-15349.7735}{\frac{5906.8627}{24.1-10.2X_A}+52.8431}\right)}(1-X_A)^2}=\frac{1}{(0.5)(4.68E^{18})}\left[1.4717E^{21}\right]$$

b) $t_r=628.931\ \text{min}$

Problema 8

La reacción autocatalítica $A\rightarrow R$ en fase líquida, cuya expresión cinética está dada por: $-r_A=kC_AC_R$, se desarrollará en el arreglo de reactores siguientes:



Ambos reactores operan adiabáticamente. Al primero se alimenta con 45000 mol/min de *A* puro, a una temperatura de 20°C.

La conversión a la salida del CSTR es de 40% basada en una concentración de 24 mol/L.

Si se desea obtener el 70% de conversión a la salida del reactor de flujo pistón, determine:

a) El volumen y la temperatura del CSTR.

b) El volumen y la temperatura del PFR.

Datos:

$$Ea=30000\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$A = 5.7E^{16}\frac{\text{L}}{\text{mol-min}}$$

$$\overline{C_{P_A}} = 25\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_R = -10000\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \text{ (constante)}$$

Solución:

$$-r_A = kC_AC_R$$

$$F_{A_0} = 45000\frac{mol}{\text{min}}$$

A puro

$$T_0 = 20°C = 293\,\text{K}$$

$$X_{A_1} = 0.4$$

$$C_{A_0} = 24\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$X_{A_2} = 0.7$$

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$$

$$C_R = C_{R_0} + \frac{r}{a}C_{A_0}X_A$$

$$-r_A = kC_{A_0}^2(1 - X_A)X_A$$

$$k = 5.7E^{16}e^{\left[\frac{-30000}{RT}\right]}$$

$$\sum_{i=0}^{m} F_{i0}\int_{T}^{T_0} Cp_i\,dT - \frac{F_{A0}\Delta H_R(T)X_A}{a} = 0$$

$$(F_{A_0}C_{P_A})(T_0 - T) = F_{A_0}\Delta H_R X_A$$

$$(25)(293 - T) = -10000X_A$$

$$(293-T)=-400X_A$$

$$T_1=\underline{293+400X_{A_1}}\Rightarrow X_{A_1}=0.4$$

$$\boxed{T_1=\underline{453K}}$$

$$\frac{V}{F_{A_0}}=\frac{X_{A_1}}{(-r_A)_1}$$

$$V_1=\frac{F_{A0}X_{A1}}{(5.7x10^{16})e^{\left[-\frac{15098}{T}\right]}(24)^2(1-X_{A1})(X_{A1})}=\frac{(45000)(0.4)}{(5.7x10^{16})e^{\left[-\frac{15098}{453}\right]}(24)^2(1-0.4)(0.4)}=\underline{\underline{0.6812L}}$$

$$T_2=298+400X_{A_2}\Rightarrow X_{A_2}=0.7$$

$$\boxed{\Rightarrow T_2=298+400\times 0.7=\underline{573K}}$$

$$\frac{V}{F_{A_0}}\int_{X_{A_1}}^{X_{A_2}}\frac{dX_A}{-r_A}=\int_{X_{A_1}}^{X_{A_2}}\frac{dX_A}{kC_{A_0}^2e^{\left[-\frac{15098}{T}\right]}(1-X_A)(X_A)}$$

$$V=\frac{45000}{(24)^2 5.7E^{16}}\int_{0.4}^{0.7}\frac{dX_A}{e^{\left[-\frac{15098}{293+400X_A}\right]}(1-X_A)(X_A)}=1.3706E^{-15}\left[4.411E^{13}\right]$$

$$\boxed{V=\underline{0.0604L}}$$

Problema 9

En un reactor tubular adiabático se lleva a cabo la reacción en fase gaseosa $A \rightarrow 2R + S$. Se alimenta con una corriente a razón de 120 L/min que contiene 20 % mol de A y 80% mol de un gas inerte a 300°C y 3 atmósferas de presión. Calcule:

a) El volumen del reactor y la temperatura de salida si se desea alcanzar una conversión de 70%.

b) La cantidad de calor que se debe intercambiar entre el reactor y los alrededores si éste opera en forma isotérmica a 300°C.

c) El volumen si se tratara de un reactor intermitente, que trabaje a volumen constante y adiabático, para las mismas condiciones de alimentación, conversión final y tiempos muertos con un valor de cero.

Datos adicionales

$$\overline{C_{P_A}} = 3.2\frac{\text{cal}}{\text{mol-°C}}$$

$$\overline{C_{P_R}} = 4.2\frac{\text{cal}}{\text{mol-°C}}$$

$$\overline{C_{P_S}} = 1.5\frac{\text{cal}}{\text{mol-°C}}$$

$$\overline{C_{P_I}} = 2.3\frac{\text{cal}}{\text{mol-°C}}$$

$$\Delta H_{R(300°C)} = -13500\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$k = 7\times10^6 e^{\left[\frac{-10000}{T}\right]}\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1}\text{min}^{-1}$$

$$n = 2$$

$$-r_A = kC_A^2$$

$$C_A = \frac{C_{A_0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{T}{T_0}}$$

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A}\frac{dX_A}{\dfrac{kC_{A_0}^2(1-X_A)^2}{(1+\varepsilon_A X_A)^2\frac{T^2}{T_0^2}}}$$

$$V = \frac{F_{A_0}}{C_{A_0}T_0^2} = \int_0^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2 T^2 dX_A}{k(1-X_A)^2}$$

$$V = \frac{\upsilon_0 C_{A_0}}{C_{A_0}^2 T_0^2(7\times10^6)} = \int_0^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2 T^2 dX_A}{e^{\left(\frac{-10000}{T}\right)}(1-X_A)^2} \quad \textbf{(1)}$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a}y_{A_0} = \frac{3-1}{1}(0.2) = 0.4$$

$$C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \frac{P_{T_0} y_{A_0}}{RT}$$

$$C_{A_0} = \frac{(3)(0.2)}{(0.08205)(573)} = 1.276 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\sum_{i=1}^{m} F_{i_0} \int_{T}^{T_0} C_{P_i}\, dT - \frac{F_{A_0} \Delta H_R(T) X_A}{a} = 0$$

$$(F_{A_0} C_{P_A} + F_{I_0} C_{P_I})(T_0 - T) = F_{A_0} \Delta H_R(T) X_A$$

$$\frac{F_{I_0}}{F_{A_0}} = \frac{0.8}{0.2} = 4 \Rightarrow F_{I_0} = 4F_{A_0}$$

$$F_{A_0}(C_{P_A} + 4C_{P_I})(T_0 - T) = F_{A_0} \Delta H_R(T) X_A$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_R) + \int_{T_R}^{T} \Delta Cp_i\, dT$$

$$\Delta Cp_i = [2(4.2) + 1.5] - 3.2 = 6.7$$

$$\Delta H_R(T) = -13500 + [6.7(T - 573)]$$

$$12.4(573 - T) = (-17339.1 + 6.7T) X_A \qquad \Delta H_R(T) = -17339.1 + 6.7T$$

$$573 - T = -1398 X_A + 0.54 T X_A$$

$$0.54 T X_A + T = 573 + 1398 X_A$$

$$T(1 + 0.54 X_A) = 573 + 1398 X_A$$

$$T = \frac{573 + 1398 X_A}{(1 + 0.54 X_A)} \qquad \textbf{(2)}$$

a) $\boxed{T = 1126K}$

Al sustituir (2) en (1):

$$V = \frac{120}{(0.01276)(573)^2(7\times10^6)} = \int_0^{0.7} \frac{(1+0.4X_A)^2 \left(\dfrac{573+1398X_A}{(1+0.54X_A)}\right)^2 dX_A}{e^{\left(\frac{-10000}{\frac{573+1398X_A}{(1+0.54X_A)}}\right)}(1-X_A)^2}$$

a) $V = 4.09\times10^{-9}(6.665\times10^{11}) = \underline{2700L}$

$$\dot{Q} = \frac{F_{A_0}\Delta H_R(T)X_A}{a}$$

$$\dot{Q} = \frac{\upsilon_0 C_{A_0}\Delta H_R(T)X_A}{a}$$

$$\Delta H_R(573) = -17339 + 6.7(573) = -13500$$

b) $\dot{Q} = (120)(0.01276)(-13500)(0.7) = \underline{-14470\frac{cal}{\min}}$

$$tr = C_{A_0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A}$$

$$-r_A = kC_A^2 = kC_{A_0}^2(1-X_A)^2$$

$$tr = C_{A_0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{kC_{A_0}^2(1-X_A)^2}$$

$$t_r = C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(7x10^6)e^{\left[\frac{-10000}{T}\right]}C_{A0}{}^2(1-X_A)^2} \quad \textbf{(3)}$$

$$\frac{dt}{N_{A0}}\left[\frac{\Delta H_R(T)N_{A0}}{a}\frac{dX_A}{dt} + \sum_{i=0}^{m}\left(N_{i0} + \frac{v_i}{a}N_{A0}X_A\right)Cp_i\frac{dT}{dt}\right]$$

$$\Delta H_R(T)dX_A + \sum_{i=1}^{m}\left(\frac{N_{i0}}{N_{A0}} + \frac{v_i}{a}X_A\right)Cp_i dT = 0$$

$$\left[(1-X_A)Cp_A + \frac{N_{I0}}{N_{A0}}Cp_I + \frac{r}{a}X_ACp_R + \frac{s}{a}X_ACp_S\right]dT$$

$$\left[(3.2-3.2X_A) + 4(2.3) + (8.4)X_A + 1.5X_A\right]dT$$

$$(12.4 + 6.7X_A)dT$$

$$(-17339 + 6.7T)dX_A = -(12.4 + 6.7X_A)dT$$

$$\frac{dX_A}{(12.4+6.7X_A)}=\frac{dT}{(-17339+6.7T)}$$

$$\frac{1}{6.7}\int_0^{X_A}\frac{6.7dX_A}{12.4+6.7X_A}=\frac{-1}{6.7}\int_{T_0}^{T}\frac{6.7dT}{-17339+6.7T}$$

$$\ln(12.4+6.7X_A)\Big|_0^{X_A}=-\ln(-17339+6.7T)\Big|_{T_0}^{T}$$

$$\ln|12.4+6.7X_A|-\ln|12.4|=\ln|13500|-\ln|-17339+6.7T|$$

$$\not{e}^{\ln\left(\frac{12.4+6.7X_A}{12.4}\right)}=\not{e}^{\ln\left(\frac{-13500}{-17339+6.7T}\right)}$$

$$-17339.7T=\frac{-167400}{12.4+6.7X_A}$$

$$T=\frac{\left(\frac{167400}{12.4+6.7X_A}+17339\right)}{6.7} \qquad \textbf{(4)}$$

Y la sustitución de (4) en (3):

$$tr=1.1195\times10^{-5}\int_0^{0.7}\frac{dX_A}{e^{\left(\frac{-10000}{T}\right)}(1-X_A)^2}$$

$$tr=1.1195\times10^{-5}(1532662.402)$$

$$tr=t_c=17.158\,\text{min}$$

$$F_{A_0}=\frac{N_{A_0}}{t_c}\Rightarrow N_{A_0}=F_{A_0}t_c$$

$$N_{A0}=(120)(0.01276)(17.158)=26.2725\ mol$$

$$C_{A0}=\frac{N_{A0}}{V_0}$$

c) $$V_0=\frac{N_{A_0}}{C_{A_0}}=\frac{26.2725}{0.01276}=\underline{2058L}$$

Problema 10

La desintegración de la acetona en fase gaseosa procede de acuerdo con la siguiente reacción:

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_2CO + CH_4$$

Ésta es de primer orden respecto de la acetona, y la constante de velocidad de reacción varía con la temperatura de acuerdo con la expresión: ln (k) =14.4225 - 8175.63/T

Donde k está dada en s^{-1} y la temperatura en K.

Se desea alimentar 8000 Kg de acetona por hora a un reactor tubular continuo (PFR), que será operado adiabáticamente, y alimentado con acetona pura a 1035 K a una presión de 1.6 atm. Para ello, se requiere lograr el 20% de conversión de la acetona alimentada.

a) ¿Qué temperatura se tendrá a la salida del reactor?

b) Calcule el volumen necesario del reactor tubular continuo.

Datos:

Calor de reacción a 298 K $\Delta H_R = 19.3 \, {}^{Kcal}\!/_{mol}$

Peso molecular de la acetona (A): PM_A= 58 g/mol.

Los siguientes valores de calores específicos pueden ser considerados constantes en el rango de temperatura empleado.

Compuesto	C_p = cal/mol-K
A	6.36
B	4.79
C	3.20

Solución:

$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_2CO + CH_4$

$A \rightarrow B + C \qquad -r_A = kC_A$

$$e^{\ln(k)} = \left(e^{14.4225 - \frac{-8175.63}{T}}\right)$$

$$k = \left(e^{14.4225}\right)\left(e^{\frac{-8175.63}{T}}\right)$$

$$k = 1.8348 \times 10^6 \left(e^{\frac{-8175.63}{T}}\right)$$

$$F_{A_0} = 8000 \frac{\text{Kg}}{\text{h}} \times \frac{1000\text{g}}{1\text{Kg}} \times \frac{1}{58 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{1\text{h}}{3600\text{s}}$$

$$F_{A_0} = 38.3141\frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

$$\Delta H_R = 19.3\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \times \frac{1000\text{cal}}{1\text{Kcal}} = 19300\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$-r_A = kC_A = \frac{kC_{A_0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{T}{T_0}} = \frac{kC_{A_0}(1-X_A)T_0}{(1+\varepsilon_A X_A)T}$$

$$\varepsilon_A = \frac{1}{1} y_{A_0} = 1$$

$$C_{A_0} = \frac{P_{T_0} y_{A_0}}{RT} = \frac{1.6}{(0.08205)(1035)} = 0.0188\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\frac{kC_{A_0}(1-X_A)T_0}{(1+\varepsilon_A X_A)T}} = \int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)TdX_A}{kC_{A_0}(1-X_A)T_0}$$

$$V = \frac{F_{A_0}}{C_{A_0}T_0}\int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)TdX_A}{k(1-X_A)}$$

$$\sum_{i=1}^{m} F_{i_0} \int_T^{T_0} C_{P_i}\, dT = \frac{F_{A_0} X_A \Delta H_R(T)}{a}$$

$$F_{A_0} C_{P_A}(T_0 - T) = F_{A_0} X_A \Delta H_R(T)$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^{\ 0} + \int_{T_R}^{T} Cp_i dT$$

$$\Delta C_{P_i} = \sum_{i=1}^{n} V_i C_{P_i\ PROD} - \sum_{i=1}^{n} V_i C_{P_i\ REACT}$$

$$\Delta C_{P_i} = (1)(4.79) + (1\times 3.2) - 1(6.36) = 1.63$$

$$\Delta H_R(T) = 19300 + 1.63(T - T_R) = 19300 + 1.63(T - 298)$$

$$\Delta H_R(T) = 19300 + 1.63T - 485.74 = 18814.26 + 1.63T$$

$$6.36(1035-T)=(18814.26+1.63T)X_A$$

$$6582.6-6.36T=18814.26X_A+1.63TX_A$$

$$6582.6-18814.26X_A=1.63TX_A+6.36T$$

$$\boxed{T=\frac{6582.6-18814.26X_A}{1.63X_A+6.36}=421.74\text{K}}$$

LÍNEA DE OPERACIÓN

Nota: Aunque se tiene el valor de T, este se sustituye en la ecuación de volumen como una función de X_A

$$V=\frac{38.3141}{(0.0188)(1035)(1.8348\times10^6)}=\int_0^{0.2}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)\dfrac{6582.6-18814.26X_A}{1.63X_A+6.36}dX_A}{e^{\left(\frac{-8175.63}{\frac{6582.6-18814.26X_A}{1.63X_A+6.36}}\right)}(1-X_A)}$$

$$\boxed{V=1.073\times10^{-6}[1448548384]=\underline{1557.29L}}$$

Problema 11

En el proceso de elaboración del anhídrido acético, materia prima de la que se obtiene el ácido acético y las fibras sintéticas, la pirolisis de la acetona en fase gas para descomponerse en ceteno y metano es una de las etapas más importantes, la cual está representada por la siguiente reacción:

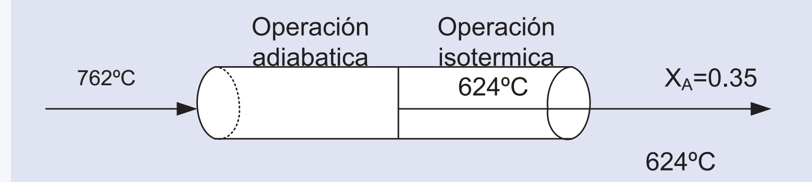
$$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_2CO + CH_4$$

Diversos estudios cinéticos reportan la siguiente expresión para la constante de velocidad de reacción:

$$\ln(k)=34.34-\frac{34222}{T},\ k=s^{-1},\ \text{T en K}$$

Se desean producir 2027.36 Kg/h de ceteno en un reactor tubular continuo (PFR) a una presión constante de 1.6 atm; para aumentar la conversión se alimentará una mezcla a 762°C, compuesta de 80% mol de acetona (A) y 20% mol de nitrógeno.

El reactor trabajará en forma adiabática; sin embargo, el ceteno es inestable y explosivo, por lo que se debe trabajar a bajas conversiones. Téngase en consideración que a temperaturas abajo de 624°C, la reacción se inhibe drásticamente, en consecuencia se debe trabajar con esta temperatura como límite, y un sistema de calentamiento es necesario para la operación isotérmica en una sección del reactor.



El reactor trabaja 24hrs/día los 30 días del mes.

$$Cp_{\,CH_3COCH_3} = 39.15\frac{\text{cal}}{\text{mol-K}} \quad \text{PM=58}$$

$$Cp_{\,CH_2CO} = 20.24\frac{\text{cal}}{\text{mol-K}} \quad \text{PM=42}$$

$$Cp_{\,CH_4} = 17.45\frac{\text{cal}}{\text{mol-K}} \quad \text{PM=16}$$

$$Cp_{\,N_2} = 3.66\frac{\text{cal}}{\text{mol-K}} \quad \text{PM=28}$$

$$\Delta H_{R(T)} = 18361.22\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad \text{(independiente de T)}$$

Determine:

a) El volumen del reactor para llegar a la conversión de salida $X_A = 0.35$.

b) El costo que designará para la construcción del rector con tapas planas de diámetro D=2 m, si el precio del m^2 de la placa de acero inoxidable es de 20,000\$/m^2.

c) El calor que se requiere para mantener la operación isotérmica en la zona de calentamiento y el costo por mes si el suministro de calor tiene un costo de 0.1\$/Kcal.

Solución:

$$A \rightarrow B + C$$

$$\ln(k) = 34.34 - \frac{34222}{T}$$

$$k = e^{34.34} \times e^{-\frac{34222}{T}}$$

$$k = 8.1976x10^{14} \;\; e^{\left(\frac{-34222}{T}\right)}$$

$$F_B = \frac{2027.36\frac{\text{Kg}}{\text{h}}}{42\frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}}} = 48.2705\frac{\text{Kmol}}{\text{h}}\left(\frac{1000\text{mol}}{1\text{Kmol}}\right)\left(\frac{1\text{h}}{3600\text{s}}\right)$$

$$F_B = 13.4085\frac{mol}{s} \qquad F_{A0} = \frac{13.4085\frac{mol}{s}}{0.35} = 38.31\frac{mol}{s}$$

$$-r_A = kC_A \qquad C_A = \frac{C_{A_0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{T}{T_0}}$$

$$-r_A = \frac{C_{A_0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{T}{T_0}} \qquad \frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A}$$

$$V = F_{A_0}\int_0^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{T}{T_0}}{kC_{A_0}(1-X_A)}$$

$$C_{A0} = \frac{(1.6)(0.8)}{(0.08205)(1035)} = 0.015073\frac{mol}{L}$$

$$\varepsilon_A = \frac{1(0.8)}{1} = 0.8$$

$$\sum_{i=1}^{m} F_{i_0}\int_T^{T_0} C_{P_i}\,dT = \frac{F_{A_0}X_A\Delta H_R(T)}{a}$$

$$(F_{A_0}C_{P_A} + F_{i_0}C_{P_i})(T_0 - T) \therefore F_{A_0}\left(39.15 + \frac{3.66}{4}\right)(T_0 - T) = F_{A_0}X_A(18361.22)$$

$$40.065(T_0 - T) = 18361.22X_A \therefore 1035 - T = 458.286X_A$$

$$T = 1035 - 458.286X_A$$

Si $T = 897K$ entonces $\boxed{X_A = 0.301122}$

$$V_I = F_{A_0}\int\frac{(1+\varepsilon_A X_A)\frac{T}{T_0}dX_A}{kC_{A_0}(1-X_A)}$$

$$V_I = \frac{38.31}{0.015073(8.1973\times10^{14})}\int_0^{0.301122}\frac{(1+0.8X_A)\left(\frac{1035-458X_A}{1035}\right)dX_A}{e^{\left[\frac{-34222}{1035-458.28X_A}\right]}(1-X_A)} = 8556.53L = 8.556m^3$$

$$k = 8.1976x10^{14}\ e^{\left(\frac{-34222}{897}\right)} = 2.2112x10^{-2}s$$

$$V_{II} = F_{A_0}\int_{X_{A_0}}^{X_{A_1}}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)dX_A}{kC_{A_0}(1-X_A)} = \frac{38.31}{0.015073(2.2112\times10^{-2})}\int_{0.301122}^{0.35}\frac{(1+0.8X_A)dX_A}{(1-X_A)} = 10771.09L = 10.77m^3$$

$$V_T = V_I + V_{II}$$

$$V_T = (8.556+10.771)\text{m}^3$$

a) $\boxed{V_T = \underline{19.327m^3}}$

$$D = 2m \qquad m^2 = \frac{20000}{m^2}$$

$$V = \pi r^2 \qquad h = \frac{19.327m^3}{\pi(1m)^2} = 6.152m$$

$$A_{TAPAS} = 2(\pi r^2) = 2\pi(1)^2 = 6.28319m^2$$

$$A_{CUERPOCILINDRICO} = 2\pi rh = 2\pi(1)(6.152m) = 38.654m^2$$

Área total: $6.28319 + 38.654 = 44.9373m^2$

b) $Costo = 44.9373(20000) = \underline{\$898,746.00}$

$$\dot{Q} = \frac{\Delta H_R(T)F_{A_0}(X_{A_2} - X_{A_1})}{a}$$

$$\dot{Q} = \left(18361.22\frac{cal}{mol}\right)\left(38.31\frac{mol}{s}\right)\left(0.35-0.301122\right) = 34381.7\frac{cal}{s}$$

$$\dot{Q} = 34381.7\frac{cal}{s} = 34.3817\frac{Kcal}{s}\left(\frac{3600s}{1h}\right)\left(\frac{24h}{día}\right)\left(\frac{30días}{1mes}\right)\left(1mes\right) = 8.91174\times10^7 \approx 9\times10^7\,Kcal$$

c) $\boxed{Costo = 8.91174\times10^7(0.1) = \$9\times10^6 = \$9,000,000.00}$

Problemas propuestos

Problema 1

Se propone diseñar un reactor para llevar a cabo una reacción con la estequiometría: $A + B \rightarrow C$, en fase líquida en dos reactores CSTR ideales operados en serie. Puesto que la especie B es muy cara, el diseñador ha elegido las condiciones siguientes, de modo que hay un gran exceso de la especie A presente y la expresión cinética es de primer orden respecto de la especie B.

$$r = kC_B$$

La reacción es exotérmica y el control de la temperatura en ambos reactores es para lograr una buena reacción por medio de un intercambio de calor a 1 atmósfera (T = 100ºC). Los contenidos del primer reactor están a 106°C, y los del segundo a 117°C. A estas temperaturas los valores de las constantes son:

$$T = 117°C \quad k = 2.79\ Ks^{-1}$$
$$T = 106°C \quad k = 0.93\ Ks^{-1}$$

Para el diseño propuesto, los volúmenes de los reactores son de 0.8 m^3, el gasto volumétrico a la entrada es de 1.10 m^3/Ks y la conversión global respecto de la concentración inicial de B es de 0.8. Puesto que la reacción se lleva a cabo en una solución líquida diluida, la capacidad de calor efectiva de la mezcla líquida no es afectada sustancialmente por la reacción y podrá considerarse como una constante que es igual a 3.47 J/cm^3-K. Si la concentración inicial de la especie B es de 5.6 $Kmol/m^3$, y la corriente de alimentación entra a 70°C, determine el calor que se requiere transferir por unidad de tiempo en cada reactor.

Datos adicionales:

ΔH_R = -69 KJ/mol para la reacción como está escrita. La variación respecto de la temperatura puede considerarse constante.

$$\dot{Q} = -32604.0016 \frac{KJ}{Ks} \quad \text{reactor uno}$$
$$\dot{Q} = -128029.2 \frac{KJ}{Ks} \quad \text{reactor dos}$$

Problema 2

La reacción en fase gas $4A \rightarrow R + 6S$ se realizará en forma adiabática. Calcule:

a) La temperatura y la conversión si se utiliza un reactor por lotes a volumen constante de 0.1m^3 de capacidad, con tiempos muertos de 0.763 min.

b) La velocidad espacial de un reactor tubular para llevar a cabo tal reacción, si se obtiene una conversión del 30% de reactivo.

c) El tiempo espacial para un reactor CSTR, si su temperatura, por cuestiones de diseño, no puede ser menor de 928.5 K.

Los datos adicionales para los tres reactores son los siguientes:

El reactivo A se alimenta puro.

La temperatura de alimentación es de 672°C.

La presión inicial es de 1atm.

Se alimenta un gasto volumétrico igual a 77.53 L/min.

$$k = 1.052x10^{19}\ e^{\left(\frac{-45707}{T}\right)} [=]\ s^{-1}$$

$\Delta H_{R\,@\,298\,K} = 5.665$ Kcal/mol

Los C_p's son constantes en el rango de temperatura utilizado.

Compuesto	C_p (cal/mol-K)
A	14.5
R	12.4
S	7.2

a) $X_A = 0.2$, $T = 930.4\ K$

b) $\dfrac{v_0}{V} = 1.292x10^{-2}\ s^{-1}$

c) $\dfrac{V}{v_0} = 77.4\ s$

Problema 3

La reacción en fase gas $2A \rightarrow R$ tiene lugar en un sistema de dos reactores conectados en serie, el primero es un CSTR de 9.78 L de volumen y el segundo uno tubular (PFR). Se sabe que la concentración final del reactivo es de 0.0122 mol/L cuando se alimenta puro y a temperatura de 25°C y presión de 1 atm, y que tiene un gasto volumétrico de entrada igual a 5 L /min.

Existen dos formas de operar este sistema: isotérmica o adiabáticamente. El costo total para la operación isotérmica lo proporciona el sistema de eliminación de calor, el cual tiene un precio de 1.39 $/Kcal, cuando se trabaja continuamente durante 720 días de 24 horas laboradas. El costo total de la operación adiabática lo proporciona el aislante, con el cual se cu-

bren los dos reactores, y cuyo precio es de 50 $/cm^2. En estas condiciones considérense 720 días de vida útil para el mencionado material, ambos reactores son cilíndricos con tapas planas (dos) de radio igual a 5 cm. ¿Cuál es la forma de operar que más conviene?

Datos:

Cp_A = 14 cal/mol K (es independiente de la temperatura)

$k = 1.8x10^5\ e^{-12000/RT}$ [=] seg.$^{-1}$, T en K, R = 1.987 cal/mol-K

ΔH_R =-4600 cal/mol (es independiente de la temperatura)

Área círculo = $\pi * r^2$

Volumen del cilindro = $\pi * r^2 * L$

Perímetro del círculo = $2 * \pi * r$

$$C_T = \$555{,}611.25 \ \textit{Operación isotérmica}$$

$$C_T = \$353{,}791.00 \ \textit{Operación adiabática}$$

Por lo tanto conviene el sistema adiabático

Problema 4

La descomposición térmica de un compuesto "A" es una reacción de primer orden en fase gaseosa y procede de acuerdo con la estequiometría: $2A \rightarrow 1/2R + 3S$. Si se alimenta "A" puro en un reactor tipo tanque a 400ºC y 1 atm de presión, determine:

a) El volumen del reactor para alcanzar el 20% de conversión cuando la reacción se lleva a cabo de forma adiabática, intermitente y a volumen constante, con tiempos muertos igual a cero, lográndose una producción de "R" de 30 mol/h.

b) La conversión alcanzada cuando la reacción se efectúa en forma adiabática y continua en un reactor de 15960 L, a presión constante, para las mismas condiciones de alimentación y producción de "R" del inciso (a).

Datos adicionales:

$$\overline{C}p_A = 10\frac{\text{cal}}{\text{mol-°C}}$$

$$\overline{C}p_R = \overline{C}p_S = 5\frac{\text{cal}}{\text{mol-°C}}$$

$$\Delta H_{R(298K)} = -12000\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$k = 5.7 \times 10^2 \exp\left(\frac{-15000}{RT}\right) \qquad k = \min^{-1} \qquad \text{T en K}$$

a) $V = 6775.63\,\text{L}$

b) $X_A = 0.9904$ *Por lo tanto se debe sustituir la conversión como tal.*

Problema 5

La reacción en fase gas $2A \rightarrow R$ se efectúa a 100°C y a 1 atm de presión, con una alimentación de A de 0.1 mol/min; la composición de entrada es 20% mol de A y 80% mol de un gas inerte. Para una conversión de 60% que funciona adiabáticamente, calcule:

a) El tiempo de reacción de un reactor intermitente (Batch) a volumen constante para tal propósito.

b) El volumen de un reactor de mezcla completa (CSTR) con ese fin.

c) El volumen de un reactor tubular (PFR) para las mismas condiciones de alimentación pero con la estequiometría $A \rightarrow R$.

Datos adicionales:

$$\bar{C}p_A = 14.5 \frac{\text{cal}}{\text{mol-°C}}$$

$$\bar{C}p_R = 12.3 \frac{\text{cal}}{\text{mol-°C}}$$

$$\bar{C}p_I = 14.5 \frac{\text{cal}}{\text{mol-°C}}$$

$$\Delta H_{R(300K)} = -14500 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$k = 3.2476 \times 10^6 \exp\left(\frac{-7000}{T}\right) \qquad k = \min^{-1} \qquad \text{T en K}$$

a) $t_r = 10\ \text{min}$

b) V = 57.75 L

c) V = 89 L

Problema 6

La compañía RRL necesita producir el compuesto *R* con base en la reacción en fase líquida: $A \rightarrow B + R$. Esta reacción se lleva a cabo en dos reactores CSTR iguales, no isotérmicos, conectados en serie. Se sabe que por razones de estabilidad de los productos, el primer reactor trabaja a 330 K y el segundo a 358 K. El costo total para producir *R* está definido por la ecuación:

$$\text{Costo total} = \frac{(Q_1 + Q_2)^{U_1}}{0.125} \text{ (en dólares)}$$

Donde U_1= Volumen del primer reactor en m^3 y Q_1 y Q_2= Calor eliminado del primero y segundo reactor respectivamente en MJ/s

El dueño de la compañía cuenta con 20,000 dólares para tal propósito. ¿Podrá llevarlo a cabo?

Datos adicionales:

$$\upsilon_0 = 1.7 \frac{m^3}{s}$$

$$\Delta H_{R@330K} = -70000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$Ea = 108.4 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol-K}}$$

$$k(\text{cte. de velocidad})_{@330K} = 0.33 \text{ s}^{-1}$$

$$\left.\begin{array}{l} C_{Ao}=3.0 \\ C_{Bo}=3.0 \\ C_{Ro}=0 \\ C_{Inertes}=32 \end{array}\right\} \text{Kmol/m}^3$$

Temperatura de alimentación del sistema= 330 K

$$\left.\begin{array}{l} Cp_{Ao}=62.8 \\ Cp_{Bo}=75.4 \\ Cp_{Ro}=125.6 \\ Cp_{I}=75.4 \end{array}\right\} \text{J/mol-K}$$

La concentración final a la salida del segundo reactor es de 0.3 $Kmol/m^3$.

$$\dot{Q}_1 = 83.1\frac{\text{MJ}}{\text{s}}$$

$$\dot{Q}_2 = 90.43\frac{\text{MJ}}{\text{s}}$$

$$C_T = \$24{,}918 \text{ Dólares}$$

$$\Rightarrow 24918 > 20000 \therefore \text{ No se puede llevar a cabo}$$

Problema 7

La reacción $A + B \rightarrow R$ en fase gas se realizará en un reactor tubular de 100 L de volumen.

Como alimentación se dispone de una mezcla equimolar de los reactivos A y B a 450°C y a 1 atm. El reactor se opera en forma adiabática con temperatura de alimentación de 450°C y alcanza una conversión del 20%. Como datos adicionales tenemos:

$k=10^{7.5}\text{Exp}(-27500/RT)$ = L/mol-s ;   T en K ;   R=1.987 cal/mol-K

$$\Delta H_{R@24°C} = -30000\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Los siguientes valores de Cp's en fase gas pueden ser considerados constantes en el rango de temperaturas utilizadas:

Compuesto	C_p = cal/mol-K
A	36.8
B	20.2
R	59.5

Si se requiere trabajar con un reactor CSTR del mismo volumen y con las mismas condiciones de alimentación, ¿cuál será la temperatura alcanzada en éste?

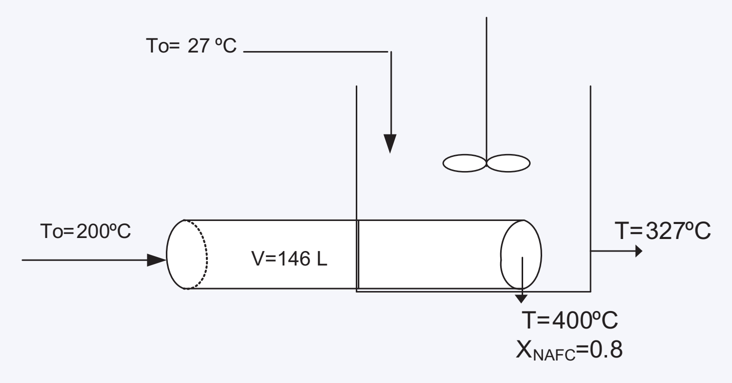
$$T = 1174.3 \text{ K}$$

Problema 8

Científicos de los laboratorios Chucky S. A. de C. V. han decidido finalmente clonar a un ser humano. De acuerdo con encuestas y estudios realizados, la persona adecuada por su potencial y capacidades es el doctor Enrique Antropoide. Para asegurar que el clon de Enrique tenga las mismas cualidades de su portentoso cerebro, se le tiene que suministrar durante todo el proceso de clonación la sustancia secreta *"R"* (hecho en México). La cantidad reque-

rida para dicho tratamiento es de 19 mol/s, y se sabe que si se administra menos de esta cantidad el clon del doctor será como cualquier mortal.

Para producir la sustancia *"R"* se necesita de la reacción en fase líquida $R\ R\ L \rightarrow 2R + L$, que se llevará a cabo en un reactor CSTR no isotérmico. Como dicha reacción es endotérmica, se requiere de un sistema de calentamiento que consta de un tubo donde ocurre la reacción exotérmica en fase líquida $NAFC \rightarrow NAFR$, cuya conversión es de 80%. Este tubo se encuentra acoplado al reactor CSTR de tal forma que sólo una parte está dentro del tanque y es la que calienta.



La parte del tubo que está afuera del tanque tiene un volumen de 146 L.

¿El clon del Dr. será como cualquier mortal o será como él? Fundamente su respuesta.

Los datos adicionales son los siguientes:

Tanque	Tubo
F_{RRLo}= 10 mol/s	F_{NAFCo}= 600 mol/s (El NAFC se alimenta puro)
$T_{alimentación}$= 27ºC	$T_{alimentación}$= 200ºC
T_{salida}= 327ºC	T_{salida}= 400ºC
Cp_{RRL}=20 cal/mol-K	C_{NAFCo}=17.857 mol/L
ΔH_R=57.03 Kcal/mol (independiente de la temperatura)	$\Delta H_{R\ @\ 200ºC}$=-3.585 Kcal/mol
	Cp_{NAFC}= Cp_{NAFR}=10 cal/mol-K
	k=[0.8*10^{-3}(T)] - 0.05[=]s^{-1} T en ºC

Nota: Los contenidos de cada sistema NO se mezclan.

$$F_R = 16\frac{mol}{s} \Rightarrow 16 < 19$$

Por lo tanto, NO es posible crear un clon como Enrique Antropoide.

Problema 9

La reacción en fase gas $A \rightarrow 2R$, que tiene un comportamiento cinético:

$$-r_A = kC_A^{1.5} \text{ mol/L-min, y } k = 10^4 e^{(-10000/T)} (\text{mol/L})^{-0.5}\text{min}^{-1} \quad T \text{ en } K.$$

se lleva a cabo en un reactor (CSTR), cuyo volumen es de 7591 L. Se alcanza una conversión del 50% cuando el reactor trabaja en forma isotérmica, si se emplea una alimentación de 200L/min, de mezcla a 100°C y 1atm con una composición de 20% mol de *A* y 80% mol de un gas inerte.

a) Calcule la cantidad de calor (cal/min) que deberá extraerse para mantener al reactor trabajando isotérmicamente.

b) Determine la conversión y la temperatura de salida del reactor si éste trabaja en forma adiabática y las condiciones de alimentación son las mismas que en el caso isotérmico.

Datos adicionales:

Compuesto	C_p (cal/mol-K)
A	14.7
R	10.4
INERTE	12.3
$\Delta H_{R\,@\,25°\,c}$	-14300 cal/mol

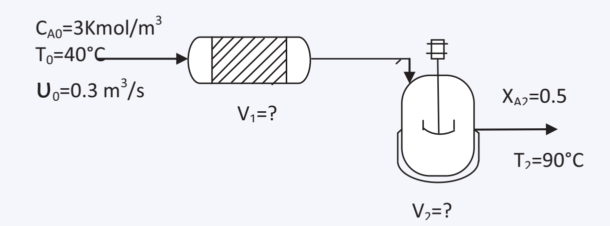
a) $\dot{Q} = -9039.15 \dfrac{cal}{min}$

b) $X_A = 0.69$

$X_A = 0 \Rightarrow T = 373\,\text{K}$

Problema 10

La reacción en fase líquida $A \rightarrow 2R$ se lleva a cabo con el arreglo siguiente:



Determine:

a) Los volúmenes de los dos reactores, si el primero (PFR) opera isotérmicamente y el segundo (CSTR) adiabáticamente.

b) El calor que debe intercambiar el primer reactor y sus alrededores para mantenerse isotérmico.

c) El volumen de un reactor tubular que sustituye al segundo reactor (CSTR) y conserva las mismas condiciones de entrada y salida, así como la operación adiabática.

Datos adicionales:

$\Delta H_{R\ (298\ K)} = -170$ MJ/Kmol

$Cp_A = 1.2$ MJ/Kmol-K

$Cp_R = 0.6$ MJ/Kmol-K

$k = 9.736x10^8\ e^{(-7000/T)}$ [=] s^{-1} con T en K

a) $V_1 = 254.6\,\text{L}$
$V_2 = 51.4\,\text{L}$

b) $\dot{Q} = -22.644 \frac{MJ}{s}$

c) $V_2 = 60.3L$

Problema 11

El compuesto "A" se isomeriza de acuerdo con la siguiente reacción: $A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$, ésta es adiabática en fase líquida a presión constante, y se lleva a cabo en un reactor tubular de 50 centímetros de diámetro. El reactivo se alimenta a 57ºC y con una relación molar A/I = 9, donde I son los inertes y la concentración inicial de A es de 9.3 mol/L. Se sabe que la concentración del reactivo a la salida del reactor es de 4.65 mol/L., y la producción de B es 20.375 mol/s. Si cada metro lineal del reactor cuesta $50,000, ¿cuál es el costo total?

Datos adicionales:

$Cp_A = Cp_B = 141$ J/mol-K

$Cp_I = 161$ J/mol-K

$\Delta H_{R@57^\circ C} = -6.9$ KJ/mol

$$k = 31.1e^{7906\left[\frac{1}{360} - \frac{1}{T}\right]} [=] h^{-1}, \quad T \text{ en } K,$$ T en K

$$k_{equilibrio} = 3.03e^{-830\left[\frac{1}{333} - \frac{1}{T}\right]} [=] \text{adimensional},$$ T en K

$$\boxed{C_T = \$356{,}507}$$

Problema 12

La empresa Antropoide S. A. de C. V. produce el compuesto *"R"* mediante la reacción en fase gas $2A + B \rightarrow R + S$, en una batería de cinco reactores CSTR del mismo volumen, conectados en serie. La reacción es exotérmica, y los reactivos se alimentan equimolarmente a una temperatura de 70ºC y a 1 atm de presión con un gasto volumétrico inicial de 1200 L/h.

Por cuestiones de seguridad, todo el calor que genera la reacción (-6566.43 cal/min) es eliminado de la batería por un sistema de enfriamiento, para que la temperatura a la salida del quinto reactor sea de 70ºC.

Los datos de la reacción son:

$Cp_A = Cp_B = Cp_R = Cp_S = 140$ cal/mol-K

$$\Delta H_R = -46200 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \text{ (es independiente de la temperatura)}$$

$$k = 8.93x10^4 e^{\left[\frac{-14000}{RT}\right]} [=] \frac{mol}{L - \text{min}}, \quad T \text{ en } K, \quad R = 1.987 \ cal/mol - K$$

Esta empresa pretende expandirse, y por tal motivo producirá el compuesto "R" en otra fábrica; sólo que por problemas de espacio, en lugar de utilizar la batería de cinco reactores, emplea un solo reactor tubular de 40 cm de diámetro, que operará en forma adiabática (no necesita sistema de enfriamiento). Las condiciones de alimentación son las mismas que en la batería, así como la conversión a la salida.

Después de incluir todos los costos de fabricación, se sabe que cada metro lineal de reactor cuesta $50,000. ¿Cuál será el costo total de reactor?

$$\boxed{C_T = \$281{,}979.40}$$

Problema 13

La reacción $A + B \rightarrow 2R$ en fase gas se llevará a cabo en un reactor tubular adiabático. Se sabe que el tiempo espacial de este reactor es de 0.897 horas, y que se alimentará con una corriente que contiene 10% mol de *A*, 10% mol de *B* y 80% mol de gas inerte a 300°C y a 4 atm de presión.

Calcule el tiempo espacial si el reactor tubular se sustituye por uno de mezcla completa, adiabático, bajo las mismas condiciones de operación y la misma conversión.

Datos adicionales:

$$\overline{C}p_R = \overline{C}p_A = \overline{C}p_B = \overline{C}p_I = 14 \frac{\text{cal}}{\text{mol-K}}$$

$$\Delta H_{T(300°C)} = -13 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

$k=3.8x10^6Exp(-8000/T)$ [=] L/mol-min   T en K

$$\boxed{\tau = 184.2 \text{ min} = 3 \text{ h}}$$

Problema 14

La empresa Vamos México produce el compuesto *"R"* de acuerdo con la reacción en fase gas $2A + B \rightarrow R + S$ en un reactor tubular, operado adiabáticamente, de 5.64 m de largo y 40 cm de diámetro, los reactivos se alimentan equimolarmente a una temperatura de 70°C y a 1 atm de presión; por cuestiones de seguridad la temperatura máxima de operación de este reactor es de 136°C.

Los datos de la reacción son los siguientes:

$Cp_A = Cp_B = Cp_R = Cp_S = 140$cal/mol- K

$$\Delta H_R = -46200 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \text{ Independiente de la temperatura.}$$

$k=8.93x10^4e(-14000/RT)$ [=] mol/L-min   T en K;   R=1.987 cal/mol-K

Desafortunadamente, el reactor tubular llega al fin de su vida útil, y el dueño de la empresa consulta a un diseñador de reactores. Éste le propone un sistema de seis CSTR conectados en serie, del mismo tamaño; pero aclara que este sistema debe controlarse para trabajar isotérmicamente a 70ºC, por lo que todo el calor que produce la reacción debe ser eliminado. El

costo de este sistema lo proporciona en su totalidad la eliminación de calor y es de 0.5$/Kcal eliminado (el equipo tiene un año de vida útil, trabajando 24 h al día, 365 días al año). Las condiciones de alimentación de este sistema, así como la conversión a la salida son las mismas que en el reactor tubular.

¿Cuánto pagará el empresario por ese año?

$$C_T = 1.7279 \times 10^6 \frac{\$}{\text{año}}$$

Problema 15

El n-Butano se puede isomerizar a isobutano en un reactor de flujo tapón de 1400 L de volumen. El isobutano es un compuesto valioso que se utiliza en la fabricación de aditivos para gasolina, y cuyo precio es de 48.5$/Kmol.

Dicha reacción de isomerización es reversible y se lleva a cabo adiabáticamente en fase líquida a alta presión, utilizando trazas de un catalizador líquido; se alimenta con una mezcla de 90% mol de n-butano y 10% mol de isopentano, el cual se considera inerte, y la temperatura de alimentación es de 330 K.

¿Cuánto se ganará al día por la producción de isobutano si se alimenta 146.7 Kmol/h de n-butano?

$$\text{n-C}_4H_{10} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{i-C}_4\text{H}_{10}$$

Datos adicionales:

$$\Delta H_R = -6900 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \text{(independiente de la temperatura)}$$

$Cp_{\text{ n-Butano}}$=141 J/mol-K

$Cp_{\text{i-Butano}}$=141 J/mol-K

$Cp_{\text{i-Penteno=}}$141 J/mol-K

energía de activación (Ea)=65.7KJ/mol

$C_{\text{n-Butano}}=C_{\text{Ao}}$=9.3 Kmol/m^3

$k_{\text{equilibrio}} = \frac{k_1}{k_2}$

La constante de velocidad para la reacción directa, así como para la constante de equilibrio, está dada por las ecuaciones siguientes:

$$k_1 = 31.1e^{\frac{Ea}{R}\left[\frac{T-360}{360T}\right]} [=] h^{-1}$$, T en K, R=8.314J/mol-K

$$k_{equilibrio} = 3.03e^{\frac{\Delta H_R}{R}\left[\frac{T-333}{333T}\right]}$$ (es adimensional), T en K

$$C_T = 85379.40\frac{\$}{\text{día}}$$

Problema 16

La reacción orgánica elemental irreversible en fase líquida $A + B \rightarrow C$ se efectúa en un reactor de flujo. Una alimentación equimolar de A y B entra a 27°C, y el flujo volumétrico de entrada es 2 dm^3/s.

a) Calcule los volúmenes del PFR y CSTR necesarios para lograr una conversión del 85%.

b) ¿Cuál es la temperatura de entrada máxima que podría tenerse sin que se exceda el punto de ebullición del líquido (550 K) cuando la conversión es completa?

c) Deduzca la conversión que puede alcanzar en un CSTR de 500 dm^3 y en dos CSTR de 250 dm^3 en serie.

Datos adicionales:

$$\Delta H_{R@273K} = -6000\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

C_{A0}=0.1 Kmol/m^3

Cp_A=Cp_B=15cal/mol-K

Cp_C=30 cal/mol-K

$k_{@300\ K}$=0.01dm^3/mol-s

Ea=10,000cal/mol

a) $V_{PFR} = 305\ \text{dm}^3$

$V_{CSTR} = 175\ \text{dm}^3$

b) $T_0 = 350\text{K}$

c) $X_{A_1} = 0.8807 \quad T = 476\text{K}$

$X_{A_2} = 0.9686 \quad T = 493\text{K}$

Problema 17

Una empresa que produce propilenglicol en fase líquida, de acuerdo con la siguiente reacción:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH} - CH_3 \quad + \quad H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{OH}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

$$A \quad + \quad B \quad \rightarrow \quad C$$

La empresa tiene operando en un reactor CSTR adiabático al ingeniero Antropoide (hijo del Dr. Enrique Antropoide). Sin embargo, el reactor comienza a tener fugas y es preciso sustituirlo. (El Ing. Primitivo le dijo a su jefe varias veces que el ácido sulfúrico era corrosivo y que el acero dulce no era un buen materia de construcción.)

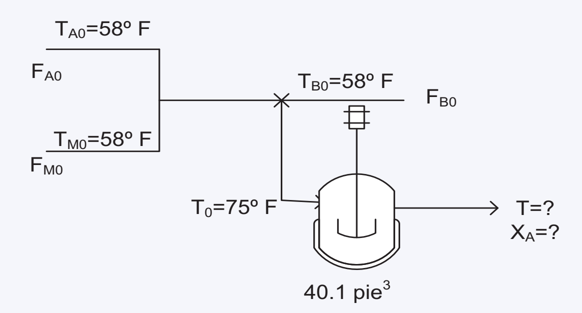
En la misma empresa hay un bonito CSTR con capacidad de 40.1 pie^3, que se encuentra recubierto internamente con vidrio. El empresario pregunta al ingeniero Primitivo si el reactor recubierto puede utilizarse para obtener etilenglicol de forma adiabática. Después de consultar a su padre, el ingeniero Primitivo le aclara al empresario que esto no es posible.

Los datos de operación son los siguientes:

Se alimenta al reactor con dos corrientes: la primera es una mezcla equivolumétrica de óxido de propileno (A), 46.62 pie^3/h y metanol (M) 46.62 pie^3/h; la segunda es agua (B) que contiene 0.1% en peso de ácido sulfúrico, con flujo volumétrico de 233.1 pie^3/h.

Los flujos molares de alimentación son de 43.04 lbmol/h de A, 71.87 lbmol/h de M y 802 lbmol/h de B.

La temperatura de ambas corrientes de alimentación es de 58°F antes del mezclado, pero hay un aumento en la temperatura de 17°F inmediatamente después, debido al calor mezclado; por lo tanto, se toma como temperatura de entrada de todas las corrientes de alimentación 75°C.



Se sabe que la reacción es de primer orden respecto del óxido de propileno (A) y de orden cero respecto del agua (B).

$$k_1 = 16.96 \times 10^{12} e^{\frac{-16306}{T}} [=] h^{-1}; T\ en\ °R$$

La operación tiene una restricción importante, el óxido de propileno es una sustancia cuyo punto de ebullición es de 93.7°F. Con la mezcla que se trabaja no debe excederse una temperatura operativa de 125°F, pues se perdería demasiado óxido por vaporización. De acuerdo con esto, ¿cree usted que el ingeniero Primitivo esté en lo cierto? Fundamente su respuesta. ¿Cuál será la conversión alcanzada?

Datos complementarios:

Las capacidades caloríficas de los reactivos y productos son independientes de la temperatura y están dadas en unidades de Btu/lbmol - °F:

Compuesto	C_p
A	35
B	18
C	46
M	19.5

ΔH_R (68° F) = -36400 Btu/lbmol

$X_A = 0.858$

$T = 613°R$

Problema 18

Se plantea diseñar una planta para producir el compuesto *"R"* en fase gas de acuerdo con la siguiente reacción: $A + B \rightarrow R + S$

La corriente de alimentación está compuesta por una mezcla de relación molar B/A = 4, y entra al reactor a 392°F de temperatura y una presión de 29.4 lb/plg^2. El flujo molar combinado en la alimentación es de 0.85 lbmol/h.

La reacción se conducirá en forma adiabática en un reactor tubular continuo. Para evitar problemas de reacción secundarios, sólo se permite un aumento de 125°F en relación a la temperatura de alimentación.

a) ¿Cuál es el grado de conversión que puede alcanzarse en el reactor tubular continuo?

b) Si se alimenta a 392°F, calcule el volumen del reactor tubular continuo adiabático para alcanzar la conversión del inciso anterior.

c) Calcule el volumen necesario de dos reactores CSTR adiabáticos, iguales, conectados en serie, para alcanzar la conversión del inciso (a) con T_A = 342°F.

Datos adicionales:

$-r_A = 2.06x10^3\ e^{(-27000/RT)}\ C_A C_B$ [=] lbmol/h- pie³, T en °R

$\Delta H_{R\ @77°\ F}$ = -48000 Btu/lbmol

R = 1.987 Btu/lbmol °R = 0.7302 atm- pie³ / lbmol °R

Compuesto	C_p
Cp_A	8.6 Btu/lbmol °R
Cp_B	25.3 Btu/lbmol °R
Cp_R	28.8 Btu/lbmol °R
Cp_S	7.2 Btu/lbmol °R

a) $X_A = 0.292$

b) $V = 6.27*10^7$ pie³

c) $V = 4.1*10^7$ pie³

Problema 19

Dentro de la tesis doctoral que presentó Enrique Antropoide en la Universidad de Yale, podemos leer:

"En mi país no había sido posible obtener conversiones significativas cuando se isomerizaba la sustancia *A* en fase líquida, a pesar de que los estudios cinéticos indicaban que eran de orden cero, debido a que era una reacción endotérmica. A mí se me ocurrió que debía ser utilizado el calor que liberase otra reacción y así proporcionar las necesidades energéticas para que procediera la reacción. Aún recuerdo cómo se quedaron perplejos mis colegas ante tan brillante sugerencia, desde entonces recuerdo todo como si hubiera sido ayer".

Como medio de calentamiento se utilizó la reacción en fase gas $2B + 3C \rightarrow 2S$, alimentando estequiométricamente los reactivos. La concentración inicial de *B* era 0.5 mol/L y el flujo molar de *B* a la entrada del reactor CSTR utilizado era 0.2mol/h., la energía de activación de la reacción era 12000cal/mol y el factor preexponencial 10^2 mol/L-h. El volumen del reactor era de 8L. Los reactivos fueron alimentados a 25°C, los calores específicos medios para cada sustancia fueron para B= 0.85; para C=0.7 y para S=0.5 el $\Delta H_{R(298)}$ = -12000 cal/mol. Los Cp's en cal/mol-K.

Cuando el jurado le preguntó a Antropoide cuál fue la conversión que logró con tan revolucionario método, ¿cuál fue su respuesta?

Datos adicionales para la reacción de isomerización:

Cp_A=0.5 Cp_R=0.4cal/mol-K; volumen del reactor CSTR 10L

$\Delta H_{R(298K)}$ = 4000 cal/mol

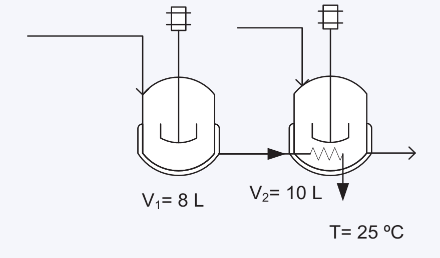
F_{Ao}=2 mol/h

C_{Ao}=0.5mol/L

Factor preexponencial 1400mol/L-h

Temperatura de alimentación 25°C.

Energía de activación 10000 cal/mol.



X_B=0.077

X_A= 0.005

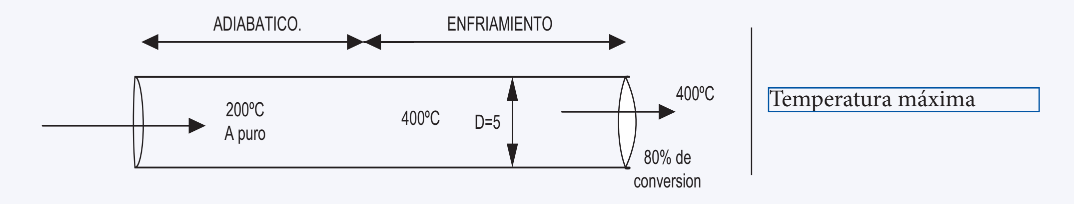
Problema 20

La reacción en fase líquida $A \rightarrow B$ se llevará a cabo en un reactor tubular continuo a presión constante de 202 KPa. Se alimenta el reactor con 600 Kmol/Ks de *A* puro a una temperatura de 200°C, la alimentación tiene un volumen especifico de 0.056 m^3/Kmol. El calor de reacción a 200°C es de -15KJ/mol. El calor específico molar de *A* y *B* es de 42 J/mol-K, la constante de velocidad está dada por: k=110 + 0.8(T-200); T en °C; k[=]Ks^{-1}

El reactor trabaja adiabáticamente, pero la temperatura de reacción máxima permisible es de 400°C, puesto que arriba de esta se forman productos indeseables.

Calcule el volumen del reactor que se requiere para obtener el 80% de conversión de A.

¿Cuál es el flujo de calor $(\dot{Q})$ que se necesita transferir en la sección de enfriamiento del reactor?



V_1 = 146 L V_2 = 98 L

$\dot{Q}$ = -2.16 *10^6 KJ/Ks

Apéndice

Nomenclatura

$\partial / \partial T$ = Derivada parcial

a= Coeficiente estequiométrico del reactivo A

atm= Atmósfera

Btu= Unidades británicas de temperatura

C_{A0}= Concentración inicial de A

C_A= Concentración de A en cualquier momento

cm= Centímetro

Cp_i= Capacidad calorífica a presión constante para el compuesto i

$\Delta H_R(T)$ = Calor de reacción a cualquier temperatura

$\Delta n = \sum_{i=1}^{n}$coeficientes estequiométricos de los productos - $\sum_{i=1}^{n}$coeficientes estequiométricos de los reactivos

dN_A= Diferencial de número de moles de A

D= Diámetro

ε_A = Coeficiente de expansión volumétrica

F= Moles alimentadas por unidad de tiempo

F_A= Flujo molar de A

F_{A0}= Flujo molar inicial de A

gal= Galón

$\overline{H}$ = Entalpía molar

H= Entalpía

h= Horas

k= Constante de velocidad de la reacción

keq= Constante de equilibrio

K= Grados Kelvin

Kg= Kilogramo

Kgf= Kilogramo fuerza

Kmol= Kilomol

L= Litro

lb= Libra

m= Metro

min= Minuto

ml= Mililitro

mol= Mol

mmol= Milimol

ν = Coeficiente estequiométrico

N= Número de moles

n= Orden de la reacción

N_A= Número de moles *A* en cualquier momento

N_{A0}= Número de moles *A* en cualquier momento

N_{T0}= Moles iniciales totales

°C= Grado Celcius

°F= Grado Fahrenheit

°R= Grado Ranking

P= Presión

pie= Pie

P_T= Presión total

P_{T0}= Presión total inicial

pulg =Pulgada

$\dot{Q}$ = Calor transferido por unidad de tiempo (flujo de calor)

R= Recirculación

$-r_A$= Velocidad de reacción

s= Segundos

S= Velocidad espacial

$\bar{t}$ = Tiempo medio de residencia

T= Temperatura

t= Tiempo

τ = Tiempo espacial

T_0= Temperatura inicial

t_c= Tiempo de ciclo

τ_m = Tiempo espacial reactor de mezcla completa

t_m= Tiempo muerto

τ_p = Tiempo espacial reactor flujo pistón

T_R= Temperatura de referencia

t_r= Tiempo de reacción

υ = Gasto volumétrico

υ_0 = Gasto volumétrico inicial

V= Volumen de reactor

V_0=Volumen inicial

X_A= Conversión de *A*

X_{AE}= Conversión de *A* a la entrada

X_{AS}= Conversión de *A* a la salida

y_{A0}= Fracción mol de A inicial en la fase gas

y_i= Fracción mol en fase gas

J= Joule.

MJ=Megajoule.

KPa= Kilopascal

Ks= Kilosegundo.

Valores de R

R = 0.08205 L atm/mol-K

R = 1.987 cal/mol-K

R = 0.08206 L-atm/mol-K

R = 0.7302 pie^3-atm/lbmol-°R

R = 8.314 KPa-m^3/Kmol-K = 8.314 J/mol-K

R = 1.987 Btu/lbmol-°R

R = 10.73 Psia-pie^3/lbmol-°R

R = 82.06 cm^3-atm/mol-K

R = 21.9 pulgHg-pie^3/lbmol-°R

Conversiones

Volumen	
1 cm^3	0.001 dm^3
1 $pulg^3$	0.0162 dm^3
1 onza de fluido	0.0296 dm^3
1 pie^3	28.32 dm^3
1 m^3	1000 dm^3
1 galón	3.785 dm^3

$$\left(1\ \text{pie}^3 = 28.32\ \text{dm}^3 \times \frac{1\ \text{gal}}{3.785\ \text{dm}^3} = 7.482\ \text{gal}\right)$$

Longitud	
1 $\overset{0}{A}$	10^{-8} cm
1 dm	10 cm
1 μm	10^{-4} cm
1 pulg	2.54 cm
1 pie	30.48 cm
1 m	1000 cm

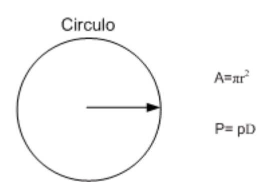
Presión	
1 Torr (1mmHg)	0.13333 KPa
1 pulg de Agua	0.24886 KPa
1 pulg Hg	3.3843 KPa
1 atm	101.33 KPa
1 PSI	6.8943 KPa
1 Megadinas/cm^2	100 KPa

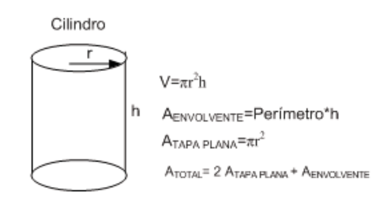
Energía (Trabajo)	
1 Kg*m^2/s^2	1 J
1 Btu	1055.06 J
1 Cal	4.1841 J
1 L*atm	101.34 J
1 Hp-h	2.6806*10^6 J
1 KW/h	3.6*10^6 J

Temperatura	
°F	1.8 * °C + 32
°R	°F + 459.59
K	°C + 273.16
R	1.8 * K
°Réamur	1.25 * °C

Masa	
1 lb	454 g
1 Kg	1000 g
1grano	0.0648 g
1 oz (avoird)	28.35 g
1 Ton	908,000 g

Áreas y volúmenes





Definiciones

Alimentación estequiométrica: Corresponde a una alimentación de reactivos conforme a los coeficientes que aparecen en la ecuación química. Por ejemplo, tomemos la siguiente reacción: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ Si se alimentan 10 mol de N_2, la correspondiente alimentación estequiométrica de H_2 deberá ser de 30 mol (3x10=30).

Alimentación equimolar (igual número de moles): Indica que los reactivos se alimentan en la misma proporción, es decir, si a un reactor se introducen dos reactivos *A* y *B*, de los cuales 10 mol son del reactivo *A*, deberán introducirse también 10 mol del compuesto B. Ahora, si se introducen tres reactivos, *A*, *B* y *C*, de los cuales, 2 mol son del reactivo *A*, también habrá 2 mol de *B* y 2 mol de *C*.

Un *proceso* es cualquier operación o serie de operaciones que provoca un cambio físico o químico de algún material. Hasta el momento se han revisado los balances en los que no hay cambio en la estructura química de los materiales. El contemplar dichos cambios, hace necesaria una revisión de la aplicación de balance de materia en proceso en los que ocurren reacciones químicas.

Estequiometría

A la ecuación química que proporciona información cualitativa y cuantitativa acerca de las cantidades de las sustancias que se combinan se le conoce como *estequiometría*, la cual se ocupa de la combinación de elementos y compuestos.

La ecuación estequiométrica de una reacción química es el enunciado del número relativo de moléculas o moles de reactivos y productos que participan en una reacción. Por ejemplo, la reacción de producción del amoniaco: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ indica que 1 molécula (mol, Kmol, lbmol) de N_2 se combina (reacciona) con 3 moléculas de H_2 (mol, Kmol, lbmol) para producir 3 moléculas (mol, Kmol, lbmol) de NH_3, en donde los números que anteceden a la fórmula de cada especie son los coeficientes estequiométricos para cada componente de la reacción.

Las relaciones que se obtienen de los coeficientes estequiométricos de la ecuación química son los coeficientes numéricos que nos permiten calcular las moles de una sustancia en relación con los moles de otra que intervienen en la ecuación química. Para que una ecuación estequiométrica sea válida debe estar balanceada, esto es, el número de átomos presentes de cada especie atómica debe ser igual en ambos lados de la ecuación ya que no se pueden crear ni destruir átomos en las reacciones químicas. Así, la ecuación siguiente, $SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$ no es una ecuación válida, ya que indica que se producen tres átomos de oxígeno monoatómico (O) por cada cuatro átomos del mismo que entran a la reacción, y esto indica que hay una pérdida de un átomo.

Ejemplo:

Efectúe el balance de las siguientes ecuaciones:

a) La producción de CO

$$C + O_2 \rightarrow CO$$

De cada lado de la ecuación hay 1 átomo de C, mientras que para el Oxígeno del lado izquierdo hay 2 átomos y del lado derecho sólo uno, entonces requerimos que se alimenten únicamente un átomo de Oxígeno; esto se obtiene multiplicando por 1/2 al O_2, de esta manera, la ecuación química queda:

$$C + 1/2\ O_2 \rightarrow CO$$

b) La síntesis del HBr

$$H_2 + Br_2 \rightarrow HBr$$

Para que haya dos átomos de hidrógeno (monoatómico) y 2 átomos de Br de cada lado de la ecuación, requerimos multiplicar al HBr por 2, esto es:

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

c) La síntesis de KOH

$$K + H_2O \rightarrow KOH + H_2$$

$$3K + 3H_2O \rightarrow 3KOH + 3/2\ H_2$$

$$\text{o bien, } K + H_2O \rightarrow KOH + 1/2\ H_2$$

Reactivo limitante

El *reactivo limitante* es el reactivo que está presente en la cantidad estequiométrica más pequeña, es decir, si se mezclan dos o más reactivos y se permite que la reacción se lleve a cabo hasta su término de acuerdo con la ecuación química, el reactivo limitante es el que desaparece primero.

Cálculo del reactivo limitante

Una manera rápida para determinar el reactivo limitante consiste en calcular los cocientes molares de los reactivos alimentados y compararlos con los cocientes de los coeficientes de los reactivos en la ecuación química. Por ejemplo, considere la siguiente reacción en la que se alimentan 12 mol de O_2 y 1 mol de C_7H_{16}:

$$C_7H_{16} + 11O_2 \rightarrow CO_2 + 8H_2O$$

	Relación en la alimentación	Relación de coeficientes en la ecuación química
C_7H_{16} / O_2	1/12 = 0.0833	1/11 = 0.091

De los valores anteriores se observa que el C_7H_{16} se alimenta en una proporción menor que la requerida estequiométricamente. Por lo que en el ejemplo anterior, el reactivo limitante es el C_7H_{16} .

Otra manera para determinar el reactivo limitante es calcular la relación Ri de cada reactivo participante en la reacción química, que se obtiene dividiendo las moles alimentadas (o masa alimentada) de cada compuesto entre su respectivo coeficiente estequiométrico (o masa estequiométrica), y la relación que dé como resultado el número más pequeño, corresponde al reactivo limitante.

$$R_{C_7H_{16}} = \frac{\text{Moles de } C_7H_{16} \text{ presentes}}{\text{Coeficiente estequimétrico del } C_7H_{16}} = \frac{1}{1} = 1$$

$$R_{O_2} = \frac{\text{Moles de } O_2 \text{ presentes}}{\text{Coeficiente estequimétrico del } O_2} = \frac{12}{11} = 1.09$$

Nuevamente, por este método, el reactivo limitante es C_7H_{16}.

Una forma más de determinar el reactivo limitante es la siguiente. Consideremos las mismas condiciones anteriores, sólo que ahora escojamos un reactivo cualquiera, por ejemplo el O_2, calculemos cuánto C_7H_{16} necesitamos para todo el oxígeno del que se dispone.

$$\text{Moles de } C_7H_{16} \text{ necesarias} = 12 \text{ mol de } O_2 \text{ presentes} \left| \frac{1 \text{ mol de } C_7H_{16}}{11 \text{ mol de } O_2} \right| = 1.09 \text{ mol de } O_2$$

El resultado anterior indica que se necesitan 1.09 moles de C_7H_{16} y sólo se dispone de 1 mol.

Por lo que el C_7H_{16} es el reactivo limitante, pero que se agotará primero. También se pudo escoger el reactivo C_7H_{16}, y calcular cuánto O_2 necesitábamos para que todo el C_7H_{16} del que se dispone.

$$\text{Moles de } O_2 \text{ necesarias} = 1 \text{ mol de } C_7H_{16} \text{ presente} \left| \frac{11 \text{ mol de } O_2}{1 \text{ mol de } C_7H_{16}} \right| = 11 \text{ mol de } O_2$$

El resultado anterior indica que se necesitan 11 mol de O_2 y se dispone de 12 moles. Por lo que el C_7H_{16} es el reactivo limitante, pero éste se agotará primero.

Ejemplo:

Conforme a la reacción

$1O_3 + 1NO \rightarrow 1O_2 + 1NO_2$

Reaccionan 75g de O_3 con 70g de NO.

a) ¿Cuál es el reactivo limitante?

b) ¿Cuánto reactivo en exceso queda al finalizar la reacción?

Solución:

a) Transformando los kg de reactivos a kmol:

$$n_{O_3} = \frac{m_{O_3}}{PM_{O_3}} = \frac{75g}{48\frac{g}{mol}} = 1.562mol$$

$$n_{NO} = \frac{m_{NO}}{PM_{NO}} = \frac{70g}{30\frac{g}{mol}} = 2.33mol$$

Calculando el reactivo limitante tenemos que dividiendo las moles de O_3 entre su coeficiente estequimétrico:

$$R_{O_3} = \frac{n_{O_3}}{1} = \frac{1.562}{1} = 1.562$$

b) Ahora dividiendo las moles del NO entre su coeficiente estequiométrico:

$$R_{NO} = \frac{n_{NO}}{1} = \frac{2.333}{1} = 2.333$$

De los valores obtenidos, el más pequeño es el de O_3, por lo que éste es el reactivo limitante, por lo tanto el reactivo en exceso es el NO.

Masa y Peso

La *masa* se define como aquello que posee inercia, es decir, aquello que opone resistencia a cambiar su estado de reposo o movimiento por la aplicación de una fuerza. Por acuerdo internacional, en la Oficina Francesa de Pesas y medidas se mantiene la unidad estándar de la masa, la cual es un cilindro de platino-iridio denominado *kilogramos masa*. Aunque la masa es una medida cuantitativa de la inercia, comúnmente se toma como una medida de la cantidad de material contenido en un cuerpo.

Si bien el *peso* está relacionado con la masa, los dos términos son completamente diferentes. El peso esencialmente constituye la fuerza ejercida sobre la materia por la atracción gravitacional, y varía con la posición sobre la superficie terrestre. En contraposición, la masa se mantiene constante a pesar de que cambie su posición. Por ejemplo, cuando se lanza un satélite al espacio, su peso disminuye conforme se va alejando de la tierra, sin embargo su masa permanece inalterable.

Peso atómico, peso molecular y mol

El *peso atómico* de un elemento es la masa relativa de un átomo de dicho elemento, basada en una escala estándar arbitraria que signa a la masa de un átomo de isótopo carbono 12 (su núcleo posee seis protones y seis neutrones) el valor exacto de 12 en la tabla 1.1 se proporcionan los pesos atómicos de todos los elementos.

El *peso molecular* (PM) de un compuesto es la suma de los productos del peso atómico de cada elemento constituyente por el número de átomos de ése elemento que están presentes en una molécula del compuesto.

Un *mol* o un *gramo mol* (gmol) es un cierto número de moléculas, átomos, electrones u otro tipo de partículas. Una definición más precisa es la siguiente: "mol es la cantidad de una sustancia que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0.012 Kg de carbón 12". Si la sustancia es un elemento, las entidades elementales serán átomos. Si es un compuesto, las entidades elementales serán moléculas en el SI un mol se compone de 6.02x1023 moléculas, aunque por conveniencia, en los cálculos se pueden utilizar otras especificaciones no estándar como la libra-mol (lb, mol, compuesta por $6.02x10^{23}$ x 453.6 moléculas), Kmol, etcétera.

Ejemplo:

Calcule el peso molecular del ácido sulfúrico (H_2SO_4) empleando la *tabla de pesos y números atómicos*

Solución:

De la *tabla* se obtienen los pesos atómicos de los elementos constituyentes del ácido sulfúrico:

Peso atómico del Hidrógeno (H) = 1.00797

Peso atómico del Azufre (S) = 32.064

Peso atómico del Oxígeno (O) = 15.9994

Peso molecular = Σ (número átomos x peso atómico)

PM H_2SO_4 = 2 x 1.00797 + 1 x 32.064 + 4 x 15.9994=98.077 g/mol

Concentración, composición o análisis

La *concentración* (llamada con frecuencia *composición* o *análisis*) de un componente *A* expresa la cantidad relativa de esa sustancia *A* respecto de la otra sustancia que conforma una mezcla cualquiera que incluya al compuesto *A*. Algunas de las diferentes formas en que se expresa la composición son:

a) Fracción masa y % masa

b) Fracción mol y % mol

c) Molalidad

d) Molaridad

e) Formalidad

f) Normalidad

g) Relación masa (o mol)

h) Partes por millón

i) Concentración másica y molar

Fracción masa

Muy a menudo encontramos que las corrientes en los procesos presentes en la industria contienen más de una sustancia, y frecuentemente estas corrientes consisten en mezclas de líquidos o gases. Las siguientes expresiones se utilizan para definir la composición de una mezcla de sustancias que incluye a un componente *A*.

La *fracción masa* de un componente A (X_{wA}) en una mezcla está definida como la masa del componente A sobre la masa total de mezcla.

$$x_{w_A} = \frac{\text{masa de } A}{\text{masa total}} = \frac{m_A}{M} \quad \left[\frac{\text{Kg de } A}{\text{Kg totales}} = \frac{\text{g de } A}{\text{g totales}} = \frac{\text{lb de } A}{\text{lb totales}}\right]$$

El *porcentaje en masa* (%w) simplemente es la fracción masa multiplicada por 100.

A lo largo de este trabajo, se empleó indistintamente los términos porcentaje en peso y porcentaje en masa, pero debe recordarse que masa y peso son conceptos diferentes. De la misma manera se hizo uso indistinto de fracción peso y fracción masa.

Cabe hacer notar que la suma de las fracciones masa de los componentes (X_{wi}) en una mezcla debe ser la unidad.

Tabla de pesos y números atómicos

Pesos y números atómicos							
Elemento	Símbolo	Número Atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número Atómico	Peso atómico
Actinio	Ac	89	-	Flúor	F	9	18.9984
Aluminio	Al	13	26.9815	Fosforo	P	15	30.9738
Americio	Am	95	-	Francio	Fr	87	-
Antimonio	Sb	51	121.75	Gadolinio	Gd	64	157.25
Argon	Ar	18	39.948	Galio	Ga	31	69.72
Arsénico	As	33	74.9216	Germanio	Ge	32	72.59
Astatino	At	85	-	Hafnio	Hf	72	178.49
Azufre	S	16	32.064	Helio	He	2	4.0026
Bario	Ba	56	137.34	Hidrogeno	H	1	1.00797
Berilio	Be	4	9.0122	Hierro	Fe	26	55.847
Berkelio	Bk	97	-	Holmio	Ha	67	164.930
Bismuto	Bi	83	208.980	Indio	In	49	114.82
Boro	B	5	10.811	Iodo	I	53	126.9044
Bromo	Br	35	79.904	Iridio	Ir	77	192.2
Cadmio	Cd	48	112.40	Iterbio	Yb	70	173.04

Pesos y números atómicos							
Elemento	**Símbolo**	**Número Atómico**	**Peso atómico**	**Elemento**	**Símbolo**	**Número Atómico**	**Peso atómico**
Calcio	Ca	20	40.08	Itrio	Y	39	88.905
Californio	Cf	98	-	Kriptón	Kr	36	83.80
Carbono	C	6	12.01115	Lantano	La	57	138.91
Cerio	Ce	58	140.12	Laurencio	Lr	103	-
Cesio	Cs	55	132.905	Litio	Li	3	6.939
Cloro	Cl	17	35.453	Lutecio	Lu	71	174.97
Cobalto	Co	27	58.9332	Magnesia	Mg	12	24.312
Cobre	Cu	29	63.546	Manganeso	Mn	25	54.9380
Cromo	Cr	24	51.996	Mendelevio	Md	101	-
Curio	Cm	96	-	Mercurio	Hg	80	200.59
Disprosio	Dy	66	162.50	Molibdeno	Mo	42	95.94
Einstenio	Es	99	-	Neodimio	Nd	60	144.24
Erbio	Er	68	167.26	Neón	Ne	10	20.183
Escandio	Sc	21	44.956	Neptunio	Np	93	-
Estaño	Sn	50	118.69	Níquel	Ni	28	58.71
Estroncio	Sr	38	87.62	Niobio	Nb	41	92.906
Europio	Eu	63	151.96	Nitrógeno	N	7	14.0067
Fermio	Fm	100	-	Nobelio	No	102	-
Oro	Au	79	196.967	Samario	Sm	62	150.35
Osmio	Os	75	190.2	Selenio	Se	34	78.96
Oxigeno	O	8	15.9994	Silicio	Si	14	28.086
Paladio	Pd	46	106.4	Sodio	Na	11	22.9898
Plata	Ag	47	107.868	Talio	Tl	51	204.37
Platino	Pt	78	195.09	Tantalio	Ta	73	180.904
Plomo	Pb	82	207.19	Tecnecio	Tc	43	-
Plutonio	Pu	94	-	Telurio	Te	52	127.60
Polonio	Po	84	-	Terbio	Tb	65	158.924
Potasio	K	19	39.102	Titanio	Ti	22	47.90
Prometio	Pm	61	-	Tulio	Tm	69	168.934
Protactinio	Pa	91	-	Tungsteno	W	74	183.85
Radio	Ra	88	-	Uranio	U	92	238.03
Radón	Rn	86	-	Vanadio	V	23	50.942
Renio	Re	75	186.2	Xenón	Xe	5	131.30
Rodio	Rh	45	102.905	Zinc	Zn	30	65.37
Rubidio	Rb	37	84.57	Zirconio	Zr	40	91.22
Rutenio	Ru	44	101.07				

Con **Diseño de reactores homogéneos** el estudiante de Ingeniería Química conocerá los reactores ideales homogéneos y aprenderá a diseñarlos y realizar cálculos relacionados.

El reactor es el corazón del proceso químico. El estudio de los reactores es de suma importancia, ya que en él convergen todos los cambios que relacionan a la físicoquímica, la termodinámica, la cinética química y los fenómenos de transporte. Conocer el **Diseño de reactores homogéneos** es fundamental para que el ingeniero pueda enfrentar la planeación de reactores reales, ya sea en la industria o en la investigación en laboratorio, al culminar sus estudios.

La obra presenta y explica, de manera didáctica, los pasos a seguir para el diseño de reactores homogéneos, desde los más simples hasta los más complejos. Incluye ejemplos para aplicar las fórmulas y herramientas esenciales para el cálculo de la cinética de reacción así como el volumen de los reactores y sus condiciones de operación.

Los autores de **Diseño de reactores homogéneos** han incluido secciones con problemas propuestos y resueltos para ayudar a que el alumno conozca y domine, entre otros temas, la velocidad de reacción, el tratamiento de datos cinéticos, la conformación de reacciones complejas, los conceptos de reactores homogéneos, el diseño de reactores ideales para reacciones homogéneas, el arreglo de reactores y la recirculación de sus elementos, y los reactores ideales no isotérmicos. Además, contiene un apéndice con nomenclatura, conversiones, tablas, y definiciones.

CENGAGE Learning®

Visite nuestro sitio en http://latinoamerica.cengage.com

ISBN-13: 978-607-519-312-0
ISBN-10: 607-519-312-X